Studien an Blatthonigen mit besonderer Berücksichtigung ihres Gehaltes an Melecitose

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Apotheker

Friedrich Schäff

aus Berlin-Schöneberg.

1938

Druckerei und Verlag wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch, Würzburg

1939 №45

Vorgelegt: 20. Juni 1938.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 1938.

Referent: Professor Dr. R. Dietzel.

Dekan: Professor Dr. J. Schwemmle.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung 1

II. Zusammensetzung der Blatthonige und Bestimmung ihrer Bestandteile 5

1. Wassergehalt 5

2. Kohlehydrate im Honig

a) die im Honig vorkommenden Kohlehydrate 8

b) Bestimmung der im Honig vorkommenden Kohlehydrate 11

3. Aschebestimmung im Honig 14

4. Prüfung auf Zusatz von künstlichem Invertzucker (Fiehesche Reaktion) 15

5. Bestimmung der freien Säuren 15

III. Praktischer Teil 16

1. Die Gewinnung des Honigs aus Waben 17

2. Wasserbestimmung im Honig 17

a) Trockenverfahren 17

b) Berechnung aus dem spezifischen Gewicht und der Dichte 18

c) Bestimmung aus der Refraktion 19

3. Das optische Verhalten der Honige 19

4. Die Untersuchung der Kohlehydrate im Honig 20

5. Die Bestimmung des Aschegehaltes 32

6. Die Fiehesche Reaktion 33

7. Die Bestimmung des Säuregrades 33

IV. Zusammenfassung 34

V. Tabellen 36

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie der Universität Erlangen, das unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Richard Dietzel steht, in der Zeit vom Wintersemester 1936/37 bis Sommersemester 1938 ausgeführt.

Die Anregung hierzu erhielt ich von den Herren Prof. Dr. Richard Dietzel und Assistent Dr. E. Vogel. Herr Dr. Vogel leitete die Arbeit und stand mir bei ihrer Ausführung mit seinem Rate jederzeit in liebenswürdiger Weise zur Seite.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Professor Dr. R. Dietzel, für das Wohlwollen und Interesse, das sie meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle herzlichen Dank auszusprechen.

I. Einleitung.

Will man die Definition „Honig" festlegen, so erscheint es zweckmäßig, diese der „Verordnung über Honig vom 21. März 1930" zu entnehmen. § 1 dieser Verordnung lautet:

„Honig ist der süße Stoff, den die Bienen erzeugen, indem sie Nektariensäfte oder auch andere, an lebenden Pflanzenteilen sich vorfindende, süße Säfte aufnehmen, durch körpereigene Stoffe bereichern, in ihrem Körper verändern, in Waben aufspeichern und dort reifen lassen."

In diesem Sinne besagt der Name Honig nur, daß das Produkt Bienenhonig ist. Obwohl es zahlreiche Bienenarten gibt, so kommt für die Honigtracht fast ausschließlich nur die Honigbiene, Apis mellifica, in Betracht. Ähnliche Erzeugnisse von Wespen, Hummeln und anderen Insekten werden nicht als Honig betrachtet.

Die Bienen erzeugen den Honig aus Nektariensäften, aus dem Honigtau, ferner aus den in den Blattachsen der Coniferen ausgeschiedenen Säften und endlich auch aus Fruchtsäften. Honig, der aus den Nektarien der Blüten gesammelt wird, ist als Blütenhonig zu bezeichnen, Honig aus allen anderen Quellen als Honigtauhonig. Bestehen die Möglichkeiten der Herkunft aus Nektarien wie aus anderen Quellen, so liegt ein Gemisch von Blüten- und Blatthonigen vor. Die Ausgangsstoffe werden mit Bieneneiweiß und Enzymen im Honigbeutel vermischt und in den Waben abgelagert, wo sie reifen. Dabei findet eine wesentliche Eindickung durch Wasserverdunstung statt. Infolge der Stockwärme sind für enzymatische Umsetzungen günstige Verhältnisse geschaffen. Sobald die Reife vollzogen ist, wird die Wabe verschlossen oder gedeckelt.

Der von den Bienen gesammelte Blütennektar deckt sich in seiner chemischen Zusammensetzung durchaus nicht mit derjenigen des Honigs. Der Nektar enthält vorwiegend Saccharose. Im Honig findet sich jedoch in der Hauptsache Invertzucker, bei dem aber die Fructose überwiegt. Die Saccharose wird durch ein Enzym, Invertase, das der Bienenorganismus erzeugt, invertiert, d. h. gespalten in Glucose und Fructose. Es finden sich im Honig ferner noch in geringer Menge Dextrine, etwas Eiweiß-, Farb- und Riechstoffe, organische Säuren und von Mineralstoffen hauptsächlich Phosphate. Als geformte Bestandteile findet man dann noch Pollenkörner, deren mikroskopischer Nachweis und deren Herkunftsbestimmung ein wesentliches Hilfsmittel ist, festzulegen, aus welchen Trachtgebieten der Honig stammt. Die Pollenanalyse erlaubt ferner die Unterscheidung von ausländischen und einheimischen Honigen [1]). Der

[1]) E. Zander: Herkunftsbestimmung bei Honig. Angew. Ch. 1935. 48. 147.

Honig ist verhältnismäßig reich an Enzymen, wie Diastase, Invertase, Proteasen und Katalase. Während die Blütenhonige fast weiße bis hellbraune Farbe zeigen und von feinem aromatischen Geschmack sind, ist der Coniferenhonig und Honigtauhonig dunkelbraun und schmeckt sehr würzig und harzig. Der Blütenhonig dreht in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes im allgemeinen nach links. In dieser Hinsicht machen nur der aus Honigtau gewonnene Honig und der Coniferenhonig eine Ausnahme, Honige, die sich auch sonst vom Blütenhonig wesentlich unterscheiden.

Die Lösungen der Waldhonige drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Sie besitzen einen größeren Gehalt an Saccharose und eine geringere Menge von Invertzucker als die Blütenhonige, außerdem enthalten sie Dextrine und ein Trisaccharid, die Melecitose. Dextrine sowie auch Melecitose drehen rechts, ihr Vorhandensein im Honig bedingt daher die Rechtsdrehung. Die Waldhonige haben einen größeren Aschengehalt als die Blütenhonige.

Die „Verordnung über Honig vom 21. März 1930" lautet im § 1 Abschnitt 4:

> „Honigtauhonige erstarren nur schwer; sie haben dunklere Farbe und gewürzhaften oder harzigen Geruch und Geschmack. Außer einem höheren Gehalt an dextrinartigen Stoffen weisen sie auch einen höheren Gehalt an Saccharose auf und liefern mehr Asche (0,4 bis 1 Hundertteile) als die Blütenhonige; sie enthalten im allgemeinen bis 22 Hundertteile Wasser, 60 bis 70 Hundertteile eines Gemisches von Glucose und Fructose, 5 bis 10 Hundertteile Saccharose."

Über die Entstehung des Honigtauhonigs (Waldhonigs) liegen Arbeiten von Geinitz[2]) vor. Nach Geinitz entsteht der Honigtau bei Nadelhölzern wie bei allen anderen Pflanzen durch saugende Insekten. Für die Annahme einer Ausschwitzung fehlt trotz vielfach wiederholter Behauptungen bis jetzt jeder wissenschaftlich begründete Beweis. Sie läßt sich im Gegenteil durch viele Beobachtungen, Versuche und Untersuchungen widerlegen. Es gibt auch Honigtau ohne Vermittlung von Läusen: Mutterkornhonig, Honig am Schilf, Honig aus extrafloralen Nektarien (Pfingstrosen). Soweit nicht bei der Beobachtung der direkten Ausschwitzung von Honigtau durch Pflanzen Fehler vorlagen, die deshalb für den Unkundigen leicht möglich sind, weil die kleinen Blatt- und Schildläuse oft schwer zu sehen sind, nimmt Geinitz an, daß vorher vorhandene, aber eingetrocknete Honigtautropfen in der Feuchtigkeit des Versuches Wasser angezogen haben und so gewissermaßen neu entstanden sind.

Auf den deutschen Nadelhölzern leben mehrere Arten von Lachniden, Rindenläusen. Sie sind, mit Ausnahme der auf den Fichten lebenden Arten, die weitaus wichtigsten, für Massentrachten allein in Frage kommenden Honigtaulieferanten. Bei der Fichte liefert die Fichtenquirlschildlaus, Physokermes hemicryphum, mehr und früher Honigtau als die Lachnusarten. Auch bei Buche, Eiche, Weide, Kastanie u. a. sind Lachniden die wichtigsten Honigtauerzeuger.

---

[2]) Arch. f. Bienenk. 1930. 11. 308.

Große Bedeutung hat auch der Ahorn als Blatthonigquelle, besonders wertvoll erwiesen sich nach Rietschel[3]) die Ahornarten: Acer pseudoplatanus L. und Acer platanoides L., die bis in den Herbst hinein von den Bienen beflogen werden, um von den Blättern den Honigtau abzusammeln. Bei den Ahornbäumen sind andere Lausarten für die Honigtaulieferung verantwortlich. In Frage kommen hierbei besonders Angehörige der Gattung Chaetophorinus KOCH. Auf Acer platanoides finden sich hauptsächlich die Arten Chaetophorus lyropictus KESSLER und in der Minderheit Chaetophorus aceris KOCH.

Die Verbreitung der Lachniden und der Waldtracht ist nach Geinitz nicht, wie man früher glaubte, auf die Mittelgebirge Deutschlands und auf die angrenzenden Länder beschränkt, sondern er kennt aus eigener Anschauung Weißtannenhonig an der Nord- und Ostseeküste, ferner aus Berichten und Einsendungen an die Untersuchungsämter Fichtenhonig in Holstein, Kiefernhonig in der Lüneburger Heide, im Nürnberger Reichswald und an anderen Orten. Wenn diese Tatsachen erst mehr bekannt werden und man mehr auf die Flugrichtung der Bienen achtet, wird sich herausstellen, daß es in Deutschland viel mehr Waldhonig gibt, als bisher geglaubt wird, besonders Fichten- und Kiefernhonig.

Nach der Gewinnung des Honigs aus der Wabe spricht man von Schleuderhonig, Tropfhonig, Preßhonig, Seimhonig und Schmelzhonig.

Beim Schleuderhonig kommen die Rähmchen mit den aufgedeckelten Waben in eine Zentrifuge, wo durch rasche Rotation der Honig aus den Waben geschleudert wird. Heute geschieht die Honiggewinnung in unseren Ländern meist auf diese Art. Die Ausbeute ist dabei ebenfalls sehr gut, da nur wenig Honig in den Waben zurückbleibt. Der Tropfhonig wird dadurch erhalten, daß man aus den entdeckelten Waben den Honig freiwillig ausfließen läßt. Der Preßhonig wird durch Auspressen der Waben ohne Anwendung von Wärme erhalten. Findet das Auspressen unter Erwärmen statt, dann heißt dieses Produkt Seimhonig. Werden die Waben mit dem Honig bis zum Ausschmelzen des Wachses erhitzt, so sammelt sich das geschmolzene Wachs auf dem dünnflüssigen Honig an, wo es nach dem Auskühlen abgenommen wird. Der zurückbleibende Honig wird als Schmelzhonig bezeichnet. Die letzteren Produkte gelten wegen der vielen Beimengungen als minderwertig. Auch verlieren die Honige Aromastoffe, wenn bei ihrer Gewinnung Hitze angewendet wird, die Enzyme werden geschwächt und zum großen Teil zerstört.

Wird der Honig in den Waben abgegeben, so bezeichnet man diese Ware als Waben- oder Scheibenhonig.

Honigtauhonig, besonders Lärchenhonig, kristallisiert kurze Zeit nach der Ernte in den Waben aus, so daß ein großer Teil der Honigtauhonige nicht geschleudert werden kann.

In der Praxis werden diese nicht schleuderbaren Honige meistens durch Wasserzusatz herausgelöst und für Fütterungszwecke verwendet. Da aber in manchen Jahren die Erntevorräte an Honigtauhonigen sehr

[3]) Vortrag auf der Tagung des Arbeitskreises III/15 Bienenzucht im Forschungsdienst am 8. April 1938 in Erlangen.

groß sind, übersteigen sie die zur Winterverfütterung nötigen Mengen um ein Beträchtliches und gehen dann der Volksernährung verloren.

Bei der Probeentnahme wie auch bei der Untersuchung des Honigs muß darauf geachtet werden, daß die Probe gut gemischt ist, weil der Honig bei längerem Stehen sich oft in einen oberen flüssigen Anteil, der hauptsächlich die Fructose enthält, und in einen unteren kristallinischen Anteil scheidet, in dem sich die Glucose befindet.

II. Zusammensetzung der Blatthonige und Bestimmung ihrer Bestandteile.

Bei der chemischen Untersuchung des Honigs sind vor allem durchzuführen:

1. Bestimmung des Wassergehaltes,
2. Bestimmung der vorhandenen Kohlehydrate,
3. Aschebestimmung,
4. Prüfung auf Zusatz von künstlichem Invertzucker (F i e h e'sche Reaktion),
5. Bestimmung der freien Säuren.

1. Wassergehalt.

Zur Feststellung des Wassergehaltes in Honigen können verschiedene Methoden herangezogen werden. Eine direkte Bestimmung des im Honig vorhandenen Wassers müßte sich ermöglichen lassen durch Verdampfen des Wassers im luftverdünnten Raum bei erhöhter Temperatur. Aus dem Gewichtsverlust vor und nach der Trocknung müßte sich der Wassergehalt errechnen lassen. Bei unseren Untersuchungen mußte jedoch festgestellt werden, daß selbst ein vielstündiges Trocknungsverfahren nicht den endgültigen Wassergehalt zu bestimmen erlaubt. Die in Blatthonigen vorhandenen Kohlehydrate, vor allem die Dextrine, scheinen das Wasser so stark zu fixieren, daß unter den gegebenen Versuchsverhältnissen kein brauchbares Ergebnis erzielt werden konnte.

Da die Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknung lange Zeit in Anspruch nahm und die gefundenen Werte außerdem zu niedrig schienen, wurde die Trockensubstanz auf indirektem Wege aus dem spezifischen Gewicht einer Honiglösung ermittelt.

Von W i n d i s c h wurden Tabellen aufgestellt, aus denen sich der Gehalt an Saccharose feststellen läßt, wenn das spezifische Gewicht der Lösung bekannt ist. Da Honig im wesentlichen nur eine Lösung von Kohlehydraten darstellt und die Änderung des spezifischen Gewichtes durch die verschiedenen Kohlehydrate nicht wesentlich beeinflußt wird, läßt sich mit dieser Methode rasch und einfach und für die praktischen Verhältnisse mit genügender Genauigkeit der Gehalt an Kohlehydraten (Extraktgehalt) bestimmen. Aus der Menge des eingewogenen Honigs wird durch Umrechnen des Extraktgehaltes aus dem spezifischen Gewicht der Lösung der Gehalt an Kohlehydraten im Honig errechnet.

Das vorhandene Untersuchungsmaterial befand sich zum Teil noch in kleinen Wabenstücken, sodaß zur Honiguntersuchung nur verhältnis-

mäßig geringe Mengen Honig zur Verfügung standen. Um in geringen Honigmengen den Wassergehalt aus dem spezifischen Gewicht festzustellen, wurde das spezifische Gewicht einer verdünnteren Honiglösung mit dem Pyknometer bestimmt und, um Vergleichswerte zu erhalten, umgerechnet auf das spezifische Gewicht einer Lösung, die 20 g Honig in 100 cm³ Wasser enthält, da der Extraktgehalt einer Honiglösung im allgemeinen aus dem spezifischen Gewicht einer 20 %igen Honiglösung errechnet wird.

Eine weitere Möglichkeit, ohne Verwendung von Tabellen eine Wassergehaltbestimmung durchzuführen, ist die Anwendung der Bestimmung des Brechungsvermögens des unverdünnten Honigs. Nach Auerbach und Borries[4]) besteht zwischen dem Brechungsvermögen des unverdünnten Honigs und der Dichte der wäßrigen Lösung eine einfache Beziehung. Sie fanden, daß die Brechungszahl n der echten Honige bei 40 ° und die Dichte d $20^{\circ}/4^{\circ}$ ihrer wäßrigen Lösungen (20 g/100 cm³) folgendermaßen verknüpft sind:

$$d = 0{,}61517 + 0{,}29993\ n.$$

Bevor näher auf die Lichtbrechung eingegangen wird, sollen die Beziehungen zwischen der Trockenmasse und der Dichte erörtert werden. Es besteht hier die Beziehung

$$\text{Trockenmasse } T = \frac{d - d_w}{\alpha}$$

Dabei bedeuten: T = Trockenmasse in 100 g Honig,
d = Dichte der Honiglösung bei $20^{\circ}/4^{\circ}$,
d_w = Dichte des Wassers bei $20^{\circ}/4^{\circ}$,
α = Zahlenfaktor.

Für α haben Auerbach und Borries den Wert 0,00076763 errechnet; $d_w = 0{,}998230$.

Aus obiger Gleichung ergibt sich dann:

$$T = \frac{d - 0{,}998230}{0{,}00076763} = 1302{,}7 \cdot (d - 0{,}99823).$$

Während bei der Zuckertabelle nach Windisch das spezifische Gewicht bei 15 °, bezogen auf Wasser von 15 °, zugrundegelegt ist, ist obige Formel von Auerbach und Borries aufgestellt auf der Definition der Dichte nach dem Deutschen Arzneibuch 6. Ausgabe:

Die Angaben über die Dichte beziehen sich auf die Temperatur von 20 °. Die Dichte bedeutet dabei das Verhältnis der einen gewissen Rauminhalt ausfüllenden Masse der Flüssigkeit bei 20 ° zu der Masse destilliertes Wasser, die bei 4 ° den gleichen Rauminhalt hat, also ein Dichteverhältnis, nämlich den Quotienten aus Dichte der Flüssigkeit bei 20 ° und Dichte des Wassers bei 4 °. Darüber hinaus wird der Luftauftrieb berücksichtigt. Der Berechnung der Dichte ist im DAB 6 die Formel zugrundegelegt

$$d = \frac{m}{w}\ 0{,}99703 + 0{,}0012.$$

[4]) Z. U. N. 1924. **48.** 272.

Es bedeuten:

d die gesuchte Dichte,
m das Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit,
w das Gewicht eines gleichen Rauminhaltes Wasser.
m und w sind gewogen bei 20 ° und in Luft.

Da obige Formel nur bei ungeeichten oder auf 20 ° geeichten Pyknometern verwendbar ist, mußten die von uns gefundenen Werte des spezifischen Gewichtes auf die Dichte des Deutschen Arzneibuches umgerechnet werden. Diese Umrechnung geschah nach der Formel [5])

$$d_t = s_t \cdot 0{,}9979 + 0{,}0012.$$

Es bedeuten:

d_t die „Dichte" im Sinne des DAB 6,
s_t das spezifische Gewicht, gemessen bei 15 ° und bezogen auf Wasser von 15 °.

Wie aus den Ausführungen von Auerbach und Borries weiter ersichtlich ist, läßt sich die Trockenmasse noch berechnen nach der Formel:

$$T = 78 + \frac{B}{\alpha}(n - \beta).$$

α, β und B sind Zahlenfaktoren, von denen B mit dem Faktor in der Beziehung zwischen d und n übereinstimmen muß; B = 0,299933; β = 1,47677.

Aus obiger Gleichung ergibt sich dann:

$$T = 78 + 390{,}7(n - 1{,}4768).$$

Inwieweit aus der Refraktion die Trockensubstanz des Honigs genau berechnet werden kann, darüber gehen die Meinungen der Autoren auseinander.

Meist dienen die refraktometrischen Bestimmungen als Vorprüfung zur Bestimmung der Trockenmasse des Honigs; denn von den direkten Bestimmungsarten kann oder sollte die Verdampfungs- oder Trocknungsmethode wegen ihrer unbrauchbaren Ergebnisse als allgemein aufgegeben betrachtet werden. Mehr oder weniger erhebliche Abweichungen von dem wirklichen Extraktgehalt werden bei der refraktometrischen Methode immer dann eintreten, wenn das Untersuchungsmaterial wesentliche Mengen dem Rohrzucker optisch nicht gleichwertiger Zuckerarten, wie Dextrin oder sonstiger Extraktstoffe, enthält. Das Untersuchungsmaterial muß homogen sein; auskristallisierte Zuckerbestandteile dürfen nicht enthalten sein [6]).

Auch F. Utz [7]) schlägt vor, die refraktometrischen Bestimmungen nur als Vorprobe zu verwenden. Ergibt sich dann auf Grund dieser Vorprobe der Verdacht auf einen zu großen Wassergehalt, so läßt sich ein viel genauerer Wert aus der Dichtebestimmung errechnen. F. Utz fand gut übereinstimmende Werte bei Bestimmung der Trockensubstanz aus Refraktion und Dichte; nur in einzelnen Fällen wurde bei der Refraktion

---

[5]) Th. Paul: Die Untersuchung der Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches 6. Ausgabe.
[6]) Ch. Z. 1933, S. 234.
[7]) Z. angew. Ch. 1908. **21**. 1319.

ein höherer Wert für die Trockensubstanz gefunden als bei der Bestimmung aus dem spezifischen Gewicht. Diese Differenz ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit von stärker brechenden Körpern in den betreffenden Honigproben zurückzuführen. Die verschiedenen Honigbestandteile beeinflussen die Refraktion nicht in dem ihrem Gewicht entsprechenden Grade. R. Lund[8]) erzielte mit dem Refraktometer keine brauchbaren Ergebnisse.

2. Kohlehydrate im Honig.

a) Die im Honig vorkommenden Kohlehydrate.

Der Honig stellt im wesentlichen eine hochprozentige Zuckerlösung dar, die in der Hauptsache aus Glucose und Fructose besteht. Der Gehalt an Glucose und Fructose wird als Invertzucker bezeichnet und ist fast der alleinige Hauptbestandteil der Blütenhonige. In reinen Blütenhonigen liegt der Gehalt an Invertzucker normalerweise über 70 %, ferner ist der Anteil der Fructose größer als derjenige der Glucose. Blütenhonig kann noch geringe Mengen Saccharose enthalten. Die „Verordnung über Honig" läßt im Blütenhonig einen natürlichen Saccharosegehalt bis 5 % zu. Die Zusammensetzung der Honigtauhonige zeigt, daß bis zu 10 % Saccharose vorliegen können. Weiterhin sind die Honigtauhonige dadurch gekennzeichnet, daß sie Melecitose und Dextrine enthalten. Der Gehalt der Honigtauhonige an Melecitose und Dextrinen bedingt die Rechtsdrehung der Ebene des polarisierten Lichtstrahles. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß Honigtauhonige außerdem geringe Mengen von Turanose enthalten.

Von den in den Honigtauhonigen vorkommenden Kohlehydraten ist die Melecitose von besonderer Bedeutung. Der Name Melecitose stammt von dem französischen Chemiker Berthelot[9]), der diesen Zucker zum ersten Male im Jahre 1856 aus dem Honigtau der Lärche gewonnen und analysiert hat. Er findet sich jedoch nicht nur im Honigtau der Lärche, sondern auch im Honigtau anderer Pflanzen. So wurde Melecitose von Hudson und Sherwood[10]) im Manna der Douglastanne, von Tanret[11]) im Honigtau der Pappel und von Maquenne[12]) im Honigtau der Linde gefunden. Der Melecitosegehalt schwankt in den angegebenen verschiedenen Honigtauen in weiten Grenzen. Enthält der Honigtau viel Melecitose, so sind in dem daraus erzeugten Honig auch größere Mengen dieses Kohlehydrates vorhanden; denn dieser Honig wird von den Bienen nicht völlig verdaut, wie Hudson und Sherwood[13]) nachgewiesen haben. Nach E. F. Phillips[14]) können die Bienen Melecitose verwer-

[8]) Z. U. N. 1911. **21.** 300.
[9]) Ann. chim. phys. **46.** 86 (1856); **55.** 282 (1859).
[10]) J. amer. chem. soc. 1919. **40.** 1456.
[11]) Comp. r. Acad. Science 1919. **169.** 873.
[12]) Bull. soc. chim. 1893. **9.** 723.
[13]) J. amer. chem. soc. 1920.
[14]) C. 1928. I. 937; Z. U. N. 1932. **64.** 383.

ten; L. M. Bertholf[14]) weist nach; daß auch die Bienenlarven dazu in der Lage sind vermöge ihres Gehaltes an Melecitase. Wenn auch durch Versuche aus der Praxis bewiesen ist, daß die Bienen auf Honigtauhonig schwer überwintern und leicht an Ruhr erkranken, so ist die Melecitose doch verdaulich, besonders wenn zur Auflösung des Zuckers genügend Wasser zur Verfügung steht; Honigtauhonig ist somit als Fütterungshonig verwendbar. Die Melecitase im Bienenmagen spaltet die Melecitose teilweise in Glucose und Turanose, diese findet sich primär im Honig und erleidet ebenso wie die Saccharose bei der Inversion unter milden Bedingungen eine Spaltung in Glucose und Fructose. Daß die Turanose ebenfalls durch die Inversion bei 68° gespalten wird, ist von Emyr Alun Moelwyn-Hughes[15]) nachgewiesen worden.

Honig mit viel Melecitose besitzt ein sehr rasches Kandierungsvermögen und erstarrt bereits kurz nach dem Eintragen in der Wabe, sodaß er mit den üblichen Schleuderverfahren schlecht oder gar nicht gewonnen werden kann.

Nicht nur von der Lärche, sondern auch von anderen Nadel- und Laubbäumen wird, wie oben erwähnt, Honig mit viel Melecitose gewonnen. So fanden z. B. Nottbohm und Lucius[16]) in einem Lindentauhonig bis zu 4 %. Nach den Untersuchungen von G. Gorbach[17]) steigt im allgemeinen bei fallendem Melecitosegehalt der Dextringehalt. Der Rohrzuckergehalt soll durchschnittlich gering, etwa 5 % sein, desgl. der Invertzuckergehalt, der im Durchschnitt um mehr als 10 % niederer als in den üblichen Waldhonigen ist. Auch Gorbach weist darauf hin, daß bei Anwesenheit von Melecitose der Rohrzuckergehalt relativ hoch erscheint und mit dem Deutschen Lebensmittelgesetz nicht mehr vereinbar ist, wenn die Differenz zwischen reduzierenden Zuckern vor und nach der Inversion mit Salzsäure als Saccharose berechnet wird. So würde nach diesem Berechnungsverfahren ein Honig, den Gorbach untersucht hat, 30 % Rohrzucker enthalten. Die Bestimmung der Saccharose und Melecitose auf fermentativem Wege, die wohl die zweckmäßigste und genaueste Methode darstellt, ist in einer anderen Arbeit im Gange. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, Saccharose und Melecitose auf dem Wege der Hydrolyse mit Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen zu bestimmen.

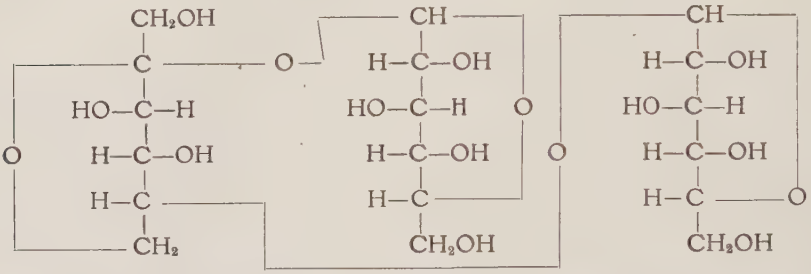
Die Bestimmung der Melecitose gehört heute noch zu den schwierigsten Problemen der Honigchemie. Die oft verwendeten Verfahren von Fellenberg[18]) und Elser[19]) liefern ungenaue Ergebnisse.

Die Melecitose ist in Wasser löslich im Verhältnis 1 : 2,5 und bewirkt durch ihr frühzeitiges Auskristallisieren auch das raschere Auskristallisieren der Glucose. Die Melecitosekristalle wirken als Kristallisationszentren für die Traubenzuckerkristalle, weshalb auch Honige mit wenig Melecitose in der Wabe kandieren. Melecitose kristallisiert aus der wäßrigen Lösung in rhombischen Kristallen von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. Durch Umkristallisieren aus Alkohol kann das was-

[14]) C. 1928. I. 937. Z. U. N. 1932. **64**. 383.
[15]) C. 1930. I. 817.
[16]) Z. U. N. 1929. **57**. 549.
[17]) Alpenl. Bienenztg. 1937. S. 297.
[18]) Mitt. Leb. Unters. Hyg. 1933. **24**. 367; 1937. **28**. 139.
[19]) Landw. Jahrb. (Bern) 1929. S. 416.

serfreie Kohlehydrat erhalten werden, das sich auch durch Trocknen des wasserhaltigen Trisaccharids bei 100 ° gewinnen läßt. Die Süßkraft ist um die Hälfte geringer als die des Rohrzuckers. Die spezifische Drehung der Melecitose ist nach der Literatur [20]) + 88,6 °. Der Schmelzpunkt liegt bei 153—154 °). Die von uns aus Blatthonigen gewonnene Melecitose zeigt eine spezifische Drehung von + 89,2 ° und einen Schmelzpunkt von 153—154 °. Die gleichen Werte zeigte auch eine aus dem Handel (Schuchardt G.m.b.H. Görlitz) bezogene Melecitose.

Nach Untersuchungen von G. Zemplen und G. Braun [21]) und E. Pascu [22]) kommt der Melecitose die Formel zu:



Nach den Untersuchungen von Weidenhagen [23]) ist die Melecitose ein α-Glucosido-β-h-fructosido-α-glucosid.

Da auch Zemplen [21]) fand, daß die Turanose nicht fähig ist, mit Brom eine Säure mit 12 Kohlenstoffatomen zu bilden, ist zu schließen, daß die reduzierende Wirkung der Fructose zugeschrieben werden muß, was auch unsere Versuche bei der Hydrolyse mit Salzsäure unter milden Bedingungen (im folgenden als „schwache Inversion" bezeichnet) ergaben. Gegenüber Alkali ist die Melecitose ebenso beständig wie die Saccharose.

Die Turanose ist nach Zemplen und Braun [21]) eine ⟨1,5⟩-Glucosido-5-⟨2,6⟩-fructose.

Die Hauptmenge des zuckerfreien Trockenrückstandes bilden hochmolekulare Kohlehydrate, die das einfache Traubenzuckermolekül in mehrfacher Bindung enthalten und gewöhnlich Dextrine genannt werden. Die Dextrine bilden die Zwischenstufe zwischen der Stärke und der Glucose.

Sie drehen die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nach rechts, jedoch ist die spezifische Drehung der aus einzelnen Honigen gewonnenen Dextrine nach P. Wolff [24]) verschieden. Dies ist leicht erklärlich, da

---

[20]) v. Lippmann C. 1927. I. 1172.
v. Fellenberg und Ruffy Mitt. Unt. Leb. Hyg. 1933. **24.** 367.
Nottbohm und Lucius Z. U. N. 1929. **57.** 549.
[21]) C. 1926. II. 2562.
[22]) C. 1931. II. 2312.
[23]) C. 1929. I. 2311.
[24]) Diss. Univers. München. 1904.

der Abbau der Stärke zu Dextrinen in jedem Honig verschieden sein wird und ein bestimmtes Honigdextrin niemals zu erwarten sein dürfte. Da nach unseren Versuchen bei der „schwachen Inversion" ein Reduktionsvermögen nicht gefunden wurde, das über dem zur Saccharose und Melecitose gehörigen Reduktionsvermögen liegt, kann der Schluß gezogen werden, daß die Dextrine nur bei Hydrolyse mit Salzsäure unter kräftigen Bedingungen (im folgenden als „starke Inversion" bezeichnet) in Glucosemoleküle gespalten werden. Somit besitzt die allgemein übliche Bestimmungsmethode für Dextrine bei lebensmittelchemischen Untersuchungen, die Dextrine aus der Differenz des Reduktionsvermögens bei der „starken Inversion" gegenüber dem Reduktionsvermögen bei der „schwachen Inversion" zu bestimmen, ihre Berechtigung.

b) Bestimmung der im Honig vorkommenden Kohlehydrate.

Die Bestimmung der Kohlehydrate erfolgte auf rein chemischem Wege. Die Grundlage aller chemischen Bestimmungsverfahren der Zucker beruht auf ihrem Reduktionsvermögen gegenüber alkalischen Kupfersalzlösungen, wozu sie infolge ihres Aldose- bezw. Ketosecharakters in der Lage sind. Von den im Honig vorkommenden Kohlehydraten reduzieren Glucose, Fructose und gegebenenfalls vorkommende Turanose. Durch die schwache Inversion mit Salzsäure wird Saccharose in Glucose und Fructose gespalten, Melecitose in Glucose und Turanose und die gegebenenfalls vor der Inversion vorhandene Turanose in Glucose und Fructose. Die Zunahme des Reduktionsvermögens bei der schwachen Inversion ist also durch die genannten Zucker bedingt. Bei der starken Inversion wird Turanose weiter gespalten in Glucose und Fructose, die Dextrine werden abgebaut zu Glucose. Die Differenz des Reduktionsvermögens zwischen starker und schwacher Invension ist somit zurückzuführen auf die Spaltprodukte der bei der schwachen Inversion entstandenen Turanose und auf die Glucose aus den Dextrinen.

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens der Kohlehydrate wird größtenteils Fehlingsche Lösung verwendet, deren Reduktionsvermögen nicht eine lineare Funktion der Konzentration ist. Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens kann das durch die Kohlehydrate abgeschiedene Kupferoxydul gravimetrisch bestimmt und daraus der Invertzuckergehalt berechnet werden; bei Durchführung der Reduktion sind bestimmte Arbeitsvorschriften einzuhalten. Bei der Bestimmung des Reduktionsvermögens kann aber auch die nicht verbrauchte Fehlingsche Lösung maßanalytisch festgelegt werden, indem das nicht reduzierte zweiwertige Kupfer jodometrisch bestimmt wird. Die Kochdauer der Fehlingschen Lösung beträgt nach den üblichen Arbeitsvorschriften zwei Minuten; ferner ist die Lösung vor dem Versuch frisch zu bereiten. Es läßt sich mit Vorteil statt der alkalischen Kupfersalzlösung auch eine carbonatalkalische Lösung zur Bestimmung des Reduktionsvermögens der Zucker verwenden. Dies ist die Luffsche Lösung, die zum ersten Male

im Jahre 1898 benützt wurde [25]). Sie enthält Kupfersulfat, Natriumcarbonat und als Komplexbildner Zitronensäure. Infolge des Gehaltes an Natriumcarbonat, das natürlich zum Teil von der vorhandenen Zitronensäure neutralisiert wird, liegt eine schwächer alkalische Lösung vor, als es bei der Fehlingschen Lösung der Fall ist. Die Gegenwart von Zitronensäure anstelle der Weinsäure erlaubt es, die Luffsche Lösung als klare Lösung des zweiwertigen Kupferkomplexes aufzubewahren, wobei der Titer sich lange Zeit unverändert hält.

Im Jahre 1912 hat Schoorl [26]) darauf hingewiesen, daß die Lösung von Luff ein spezifischeres Oxydationsmittel für Zuckerarten ist, weil sie mit Aldosen und noch rascher mit Ketosen reagiert, aber durch gewöhnliche Aldehyde nicht reduziert wird.

Da im Laufe der Zeit die anfänglichen Schwierigkeiten bei der Anwendung der Luffschen Lösung für die Zuckertitration überwunden sind, empfiehlt sie Schoorl [27]) allgemein und hat in Verbindung damit für die wichtigsten Zuckerarten neue Tabellen aufgestellt.

Was die Konzentration betrifft, so verwendet Schoorl eine Lösung, die 0,1-molar an Kupfersulfat ist, jodometrisch also einen Titer von 0,1n besitzt, während für Natriumcarbonat eine Alkalität von 2n gewählt wurde.

Schoorl hat weiterhin untersucht, inwieweit die Kochzeit Einfluß auf den Reduktionswert hat, indem er bei einigen wichtigen Zuckerarten das Reduktionsvermögen bei verschiedenen Kochzeiten bestimmte. Die gefundenen Zeitreaktionskurven zeigen an, daß die Reduktion auch nach 30 Minuten langem Kochen nicht beendet ist. Nach 10 Minuten Kochzeit ist dann die weitere Zunahme der Reduktion mit der Zeit nicht mehr stark, und ein kleiner Fehler in der Kochzeit hat keinen großen Einfluß, am meisten jedoch noch bei der Glucose, wo ein Fehler von einer Minute einen relativen Unterschied von 1 % bedingt, bei Fructose jedoch unter den gleichen Umständen nur 0,25 %. In der Praxis sind jedoch größere Überschreitungen der Kochzeiten als eine halbe Minute äußerst selten. Aus praktischen Gründen hielt Schoorl die Kochzeit von 10 Minuten bei, wobei noch der Vorteil erreicht wird, daß die Reduktion von Fructose und Glucose gleich ist, mithin für die beiden Zucker die gleiche Tabelle verwendet werden kann. Durch Versuche hat sich dann Schoorl noch von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugt. Die Kochzeit von 10 Minuten muß ziemlich genau eingehalten werden, genauer als die 2 Minuten bei der Fehlingschen Lösung. Dies könnte man jedoch als einen Nachteil der Luffschen Lösung gegenüber der Fehlingschen ansehen; man hat aber zu berücksichtigen, daß die Lösung nicht vor dem Gebrauch erst zu mischen ist und daß sie ihren Faktor auch bei längerem Stehen in der Vorratsflasche beibehält. Ein weiterer Vorteil gegenüber der Fehlingschen Lösung ist der, daß die Anlaufzeit vor dem Reduktionsbeginn nicht so genau eingehalten zu werden braucht, da die Reduktion erst bei der Kochtemperatur einsetzt, bei der Fehlingschen Lösung aber schon vorher.

[25]) C. 1898. II. 393.
[26]) Chem. Weekbl. 1912. **9**. 706.
[27]) Z. U. N. 1929. **57**. 567.

Alle Reduktionskurven, die Schoorl aufgestellt hat, sind mehr oder weniger nach oben gekrümmt; denn das Reduktionsvermögen eines Zuckers nimmt ab, wenn man mehr Zucker auf die gleiche Menge Fehling scher oder Luff scher Lösung einwirken läßt. Die Oxydation eines Zuckers findet nicht nach einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis statt, sondern sie geht umso weiter, je mehr Cupriverbindung ein Zuckermolekül beim Beginn der Reduktion vorfindet. Hierauf hat schon Allihn[28]) aufmerksam gemacht. Die Krümmung der Kurven ist nicht unbeträchtlich; denn der erste Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung entspricht bei Fehling 3 mg Glucose und der 25. 4 mg. Wegen der nicht konstanten Reduktionsverhältnisse, nach denen Luff noch gesucht hat, sind für die Umrechnung des Zuckers aus dem Verbrauch an Thiosulfatlösung Kurven und Tabellen nötig. Das Reduktionsvermögen der Zuckerarten gegenüber Luff scher Lösung ist bei der Kochdauer von 10 Minuten größer als bei der Fehling schen Lösung mit 2 Minuten Kochdauer. Luff sche Lösung oxydiert langsamer, das Karbonat zerstört nicht das Zuckermolekül wie das Ätznatron in der Fehling schen Lösung.

Über die Bestimmung des Reduktionsvermögens der Luff schen Lösung werden im praktischen Teil dieser Arbeit nähere Angaben gemacht.

Im Honig läßt sich durch Bestimmung des Reduktionsvermögens gegenüber Luff scher Lösung der Gehalt an Glucose + Fructose bestimmen. Die Bestimmung der Fructose neben der Glucose erfolgt nach der Methode von Kolthoff[29]) durch Zerstörung der Glucose mit Jod und Natronlauge und Bestimmung des Reduktionsvermögens der noch vorhandenen Fructose mit Luff scher Lösung. C. I. Kruisheer[30]) gibt ein Verfahren zur Bestimmung von Stärkesirup und Stärkezucker neben Saccharose und Invertzucker an. In vorliegender Arbeit wurde versucht, diese Methode anzuwenden auf die Untersuchung von Blatthonigen, um auch den Melecitosegehalt auf chemischem Wege bestimmen zu können.

Das Prinzip der Untersuchungsmethode ist folgendes:

Die oben erwähnte direkte Bestimmung der Glucose und Fructose ergibt die im Honig vorhandenen direkt reduzierenden Kohlehydrate. Um die Saccharose zu bestimmen, erfolgt die „schwache Inversion" bei einer Temperatur von 68—70° und einer Erhitzungsdauer von 10 Minuten. Durch Bestimmung des Reduktionsvermögens sowie der Fructose läßt sich der Anteil an Saccharose und Turanose bestimmen. Nun erfolgt die „starke Inversion" im siedenden Wasserbad bei einer Erhitzungsdauer von einer Stunde, wobei die Turanose in Glucose und Fructose gespalten wird. Aus der Bestimmung des Reduktionsvermögens und der Zunahme der Fructose gegenüber der „schwachen Inversion" läßt sich der Gehalt an Melecitose berechnen. Außerdem erlaubt die Methode unter Berücksichtigung eines Faktors für die Zerstörung der Fructose die Berechnung der vorhandenen Dextrine aus der Zunahme der Glucose

---

[28]) Jour. f. pract. Ch. 1880. N. F. **22.** 46.
[29]) Z. U. N. 1923. **45.** 146.
[30]) Z. U. N. 1929. **58.** 261.

gegenüber der schwachen Inversion unter Berücksichtigung der aus der Melecitose entstandenen Glucose.

Für die Beurteilung des Verhältnisses zwischen Glucose und Fructose im Honig wird am besten die Verhältniszahl herangezogen, welche angibt

$$100 \cdot \frac{\text{Fructosegehalt}}{\text{Glucosegehalt}}$$

Diese Zahl bewegt sich nach Untersuchungen verschiedener Autoren in ziemlich weiten Grenzen und beträgt nach

König und Karsch[31])	92—138	
Sieben[31])	76—212	
Braun[31])	118	
Auerbach u. Bodländer[31])	106	
Kruisheer[32])	117—127	f. Blütenhonig
	129—140	f. Waldhonig
Fiehe[31])	54— 96	f. Blütenhonig
	110—132	f. Waldhonig

Auf Grund unserer Untersuchungen läßt sich feststellen, daß diese Verhältniszahl bei Blatthonigen zwischen 117—156, bei den untersuchten Blütenhonigen zwischen 109—122 liegt. Im allgemeinen liegt sie bei Blatthonigen höher als bei Blütenhonigen.

Neben dem Verhältnis zwischen Fructose und Glucose erscheint es auch zweckmäßig, die Fructoseprozentzahl nach Mees[33]) bei Untersuchungsverfahren zu bestimmen. Der Fructosegehalt eines Honigs, ausgedrückt in Prozenten des Extraktes, wird als Fructoseprozentzahl bezeichnet. Es fanden

Kruisheer[32])	46—53
Fiehe[31])	26—55
Fellenberg-Ruffy[34])	37—44 für alle Honige.

Von Kruisheer[32]) wird vorgeschlagen, als niedrigste Fructoseprozentzahl 43 anzunehmen. Bei der Feststellung dieser Kennzahl in unseren Untersuchungen konnte gefunden werden, daß der Wert zwischen

27—42 bei Blatthonigen und
44—52 bei Blütenhonigen liegt.

Die Fructoseprozentzahl kann somit als Unterscheidungsmittel für Blüten- und Honigtauhonige dienen.

3. Aschebestimmung im Honig.

Die amtliche Verordnung über Honig legt als Grenzzahlen für den Aschegehalt in Blütenhonigen die Werte 0,10 und 0,35 % fest, als Grenzzahlen für Asche in Honigtauhonigen werden 0,4—1 % angegeben. Die eigenen Untersuchungen ergaben, daß der Aschegehalt bei den Blüten-

[31]) Z. U. N. 1926. **52.** 244.
[32]) Z. U. N. 1929. **58.** 287.
[33]) Chem. Weekbl. 1928. **25.** 674.
[34]) Mitt. Leb. Unt. Hyg. 1933. **24.** 367.

honigen zwischen 0,08 und 0,30 % liegt, der Aschegehalt der Blatthonige schwankt zwischen 0,30 und 0,67 %. Beachtenswert ist, daß die Asche einiger Honige Mangan enthielt, was auch von A. Gottfried[35]) festgestellt wurde. Als normalen Bestandteil des Honigs gibt Sarin[36]) ebenfalls Mangan an. Wahrscheinlich hängt der Mangangehalt des Honigs von den Pflanzenarten ab, von denen er gesammelt wurde. Mangan kommt öfter in Waldpflanzen vor, es findet sich z. B. in der Asche von Himbeeren und Heidelbeeren. Nach unseren Untersuchungen enthalten die Blatthonige mehr Mangan als die Blütenhonige; die Färbung der Asche bei den Blatthonigen zeigte stets einen grünlichen Ton, herrührend von entstandenen Manganaten, bei der Asche der Blütenhonige fehlte jegliche Färbung, so daß hier nur Spuren von Mangan vorhanden sein konnten.

4. Prüfung auf Zusatz von künstlichem Invertzucker (Fiehesche Reaktion).

Von Fiehe[37]) wurde gefunden, daß bei Zusatz von künstlichem Invertzucker zu Honig mit Resorcin und Salzsäure der Honig eine kirschrote Färbung gibt, die bei der Reaktion von Resorcin mit β-Oxy-δ-Methylfurfurol entsteht[38]), das durch die Hydrolyse der Saccharose bei der Kunsthonigfabrikation aus der Fructose sich bildet. Unverfälschte Honige geben diese Reaktion nicht, sondern es tritt nach einiger Zeit mit Resorcin und Salzsäure nur eine Orange- bis Gelbfärbung ein. Bei erhitztem Honig bildet sich ebenfalls β-Oxy-δ-Methylfurfurol, das mit dem Fieheschen Reagens die oben erwähnte Färbung gibt. Bei der Ausführung der Fieheschen Reaktion ergab sich in keinem Falle eine positive Reaktion, d. h. es trat keine Rotfärbung auf, sondern es zeigte sich sofort eine gelbgrüne bis gelbe Farbe. Diese Reaktion ist von zahlreichen Autoren nachgeprüft worden und wird bei allen Honiguntersuchungen als wertvolles Hilfsmittel mit herangezogen. Da bei positiver Reaktion der Verdacht naheliegt, daß der Honig erhitzt wurde und dabei die diastatischen Fermente zerstört wurden, so ist in diesem Falle auf das Vorhandensein dieser Fermente zu prüfen.

5. Bestimmung der freien Säuren.

Die Bestimmung der freien Säuren im Honig erfolgt durch Titration einer Honiglösung mit Normallauge, ihr Gehalt wird in Milligramm-Äquivalenten für 100 g Honig angegeben. Der Säuregehalt der Blatthonige ist im allgemeinen höher als der der Blütenhonige, was auch aus unseren Untersuchungsergebnissen zu ersehen ist. Honig, dessen Säuregrad die Grenze von 4 Grad erheblich übersteigt, ist nach § 2 der „Verordnung über Honig" als verdorben anzusehen und vom Verkehr auszuschließen.

---

[35]) Z. U. N. 1912. **23**. 625; 1913. **26**. 123.
[36]) Z. U. N. 1913. **25**. 131.
[37]) Chem. Ztg. 1908. **32**. 1045.
[38]) K. Keiser, Z. U. N. 1909. **18**. 331.
W. Alberda van Ekenstein u. J. J. Blanksma Z. U. N. 1910. **19**. 346.

III. Praktischer Teil.

Die von uns untersuchten Honige wurden uns in freundlicher Weise von der bayerischen Landesanstalt für Bienenzucht in Erlangen zur Verfügung gestellt [39]).

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, stammt der größte Teil der Honigtau- und Coniferenhonige aus dem Land Österreich und zwar nicht nur aus dem dortigen Alpengebiet sondern auch aus Oberbayern.

Die Bedingungen zur Entstehung der Honigtauhonige sind in dem österreichischen Teil der deutschen Alpen öfter durch massenhaftes Auftreten der Lachniden gegeben. Im Sommer 1936 waren diese Bedingungen für die Entstehung des Honigtaus wieder äußerst günstig. In manchen Gegenden der Steiermark trat der Honigtau an Lärchen und Fichten in großen Mengen auf, sodaß durch die Sammeltätigkeit der Bienen die Honigräume der Bienenstöcke innerhalb weniger Tage gefüllt waren. Der Honigtau erstarrte zu weißen Kristallen, teilweise sogar in den Waben; es bildeten sich auf diese Weise schwer schleuderbare Honige Ein Teil unseres Untersuchungsmaterials bestand aus derartigen Wabenproben.

Lagen schleuderbare Honige vor, so erfolgte das Schleudern der Honige spätestens am dritten Tage nach der Ernte, oder es lag ein Gemisch aus Wald- und Blütenhonigen vor, was auch aus Pollenanalysen hervorgeht, die J. Schiller [40]) durchführte.

Im ganzen wurden von uns 24 Honige untersucht. Die Honige mit den Kennummern 1734/1742/1763/1768 stammten aus der Ernte 1937 und wurden mituntersucht, damit sie als Blütenhonige mit den Waldhonigen verglichen werden konnten. Nach der Pollenanalyse wurde der Honig 1763 von Himmer als teilweiser Waldhonig erkannt, was von uns auf Grund des chemischen Verhaltens und der Rechtsdrehung der Ebene des polarisierten Lichtstrahles bestätigt werden konnte. In den äußeren Eigenschaften unterschied sich dieser aus Liegnitz (Schlesien) stammende Honig von den österreichischen Waldhonigen in Farbe und Konsistenz. Als Wabenhonige wurden 11 Honige eingeliefert, von denen nach den unten beschriebenen Vorbereitungen nur drei schleuderbar waren. Über die Herkunft und äußeren Eigenschaften der Honige gibt die Tabelle 1 Auskunft. Die Kennummern stammen von der bayerischen Landesanstalt für Bienenzucht und wurden von uns beibehalten.

Der Honig 1598 war Seimhonig, der aus den Waben ausgeschmolzen wurde; er enthielt 14 % unlösliche Anteile, die zu 10 % aus Wachs bestanden. Im Wasserbad ausgelassen waren die Honige 1593 und 1594, die aber bedeutend weniger Unlösliches enthielten: 3,8 % bezw. Spuren.

---

[39]) Hierfür sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.
[40]) Bienenvater 1937. **69**, 47.

1. Die Gewinnung des Honigs aus Waben.

Um aus den vorliegenden Wabenproben Honig zu erhalten, wurde eine kleine Honigschleuder selbst gebaut, da die normalen Honigschleudern für unsere Zwecke zu groß waren. Ein kleines Holzprisma, dessen Querschnitt ein gleichseitiges Dreieck bildet, wurde mit einem weitmaschigen, zylindrischen Drahtnetz umspannt, das die Waben an den Seitenflächen festzuhalten hatte. Die Trommel wurde in ein emailliertes Gefäß eingesetzt und in rasche Umdrehungen versetzt, sodaß der herausgeschleuderte Honig aufgefangen werden konnte. Ein Schleudern bei gewöhnlicher Temperatur führte mit wenigen Ausnahmen zu keinen nennenswerten Mengen Honig; es wurden deshalb die Waben auf eine Temperatur von 50° angewärmt und sofort geschleudert. Auf diese Weise war es möglich, aus einem großen Teil der Wabenproben Ausbeuten an Honig zu erhalten, deren Mengen zur chemischen Untersuchung genügte. Da ein Teil der Wabenproben auch auf diese Weise nicht schleuderbar war, wurden in einem Becherglase die Wabenstücke mit siedendem Wasser übergossen und durch ein Filter die wäßrige Lösung, die den Honig enthielt, von den unlöslichen Bestandteilen (Wachs- und Wabenreste, Pollenkörner) getrennt. Durch Bestimmung des Gewichtes des unlöslichen Teiles nach dem Trocknen bei 110° ergab sich das Gewicht des Honigs aus der Differenz von der Einwaage.

2. Wasserbestimmung im Honig.

a. Trockenverfahren.

Nach dem Verfahren von Auerbach und Bodländer[41]) wurden ungefähr 4 g Honig in einem Glasschiffchen von 7 cm Länge, 1 cm Höhe und 2 cm Breite genau abgewogen und in eine Trockenröhre gebracht, die von Alkoholdämpfen auf eine Temperatur von 80° erhitzt wurde. Das Trockenrohr wurde bei einem Vakuum von 12 mm Quecksilbersäule bei gleichzeitigem langsamen Durchleiten von Luft, die durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, auf die erwähnte Temperatur gebracht. Nach achtstündigem Trocknen wurde der Gewichtsverlust bestimmt und da nach dieser Zeit noch keine Gewichtskonstanz eingetreten war, wurde die Honigprobe weiter dem Erhitzungsverfahren unterworfen, bis nach zweistündigem Trocknen eine merkliche Gewichtsabnahme nicht mehr festzustellen war. Es wurden nach zehn- bis zwölfstündigem Trocknen bei den Honigproben folgende Gewichtsverluste, als Wassergehalt berechnet, gefunden:

Honig 1587	2,90 %	2,81 %
„ 1588	4,23 %	—
„ 1593	6,01 %	6,05 %
„ 1594	14,79 %	14,96 %
„ 1595	5,42 %	5,04 %
„ 1596	7,99 %	7,74 %

[41]) Z. U. N. 1924. 47. 177.

Die Ergebnisse zeigen, daß mit Ausnahme der Probe 1594 Werte erhalten wurden, die einen Wassergehalt von nur 3—8 % ergaben. Die Bestimmung des Extraktgehaltes nach den unten beschriebenen Methoden ergab jedoch vollkommen andere Werte, sodaß das Trockenverfahren bei Blatthonigen sich, in dieser Ausführungsform jedenfalls, nicht verwenden läßt; denn der Trockenrückstand der Blatthonige scheint infolge des Gehaltes an Dextrinen und Melecitose Wasser stark zu adsorbieren. Selbst bei den erwähnten Versuchsbedingungen ist somit eine exakte Bestimmung des Wassers nicht möglich. Weiterhin erfordert dieses Verfahren einen großen Aufwand an Zeit. Es verdienen deshalb die im folgenden beschriebenen Wasserbestimmungsverfahren den Vorzug.

b. Wasserbestimmung durch Berechnung aus dem spezifischen Gewicht und der Dichte.

Allgemein ist es üblich, das spezifische Gewicht einer 20 %igen Lösung des Honigs in Wasser zu bestimmen. Aus den Tabellen von Windisch[42]) wird die dem spezifischen Gewicht entsprechende Extraktmenge entnommen und dieser Wert mit 5 multipliziert, weil eine fünffache Verdünnung vorgenommen wurde. Die erhaltene Zahl ist dann der Gehalt an Trockensubstanz bezw. der Extraktgehalt. Da aber wegen Materialmangels 20 %ige Lösungen nicht immer hergestellt werden konnten, wurde das spezifische Gewicht einer verdünnteren Honiglösung bestimmt und aus dem Verhältnis

$$\frac{\text{gefund. spez. Gewicht}-1}{\text{Einwaage}} = \frac{\text{gesucht. spez. Gew.}-1}{10{,}0000}$$

das spezifische Gewicht der 20 %igen Lösung umgerechnet. Durch Versuche an 2 Honigen wurde festgestellt, daß diese Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes von der Konzentration für Honige auch zutrifft (Tabelle 2). Die eingewogene Menge Honig wurde in warmem Wasser gelöst und in ein 50 cm³-Pyknometer filtriert unter wiederholtem Nachspülen und Auswaschen mit Wasser. Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß aus dem spezifischen Gewicht von verdünnten Lösungen der Extraktgehalt des Honigs mit genügender Genauigkeit errechnet werden kann.

Zur Berechnung der Trockensubstanz bezw. des Wassergehaltes aus der Dichte 20 ° / 4 ° dient die Formel von Auerbach und Borries[43])

$$T = 1302{,}7\ (d - 0{,}99823).$$

Das gefundene spezifische Gewicht 15 / 15 ° muß vorher umgerechnet werden auf die Dichte 20 ° / 4 ° nach der Formel

$$d_t = s_t \cdot 0{,}9979 + 0{,}0012\ ^{44}).$$

---

[42]) Beythien, Laboratoriumsbuch für den Nahrungsmittelchemiker, S. 502 ff.

[43]) Z. U. N. 1924. 48. 272.

[44]) R. Dietzel in Th. Paul: Die Untersuchung der Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches 6. Ausgabe, S. 26. Verlag J. Springer, Berlin 1927.

c. Wasserbestimmung aus der Refraktion.

Zur Messung der Refraktion der Honige wurde ein Refraktometer von Abbe mit heizbaren Prismen verwendet. Abgelesen wurde bei 40°, da nur bei dieser Temperatur eine gute Durchmischung und Verflüssigung der Honige gewährleistet ist.

Von dem gut durchmischten Honig wurden einige Tropfen zwischen die Prismen gebracht und der Brechungsindex abgelesen. Die Messungen wurden mit neuer Substanz wiederholt. Bei den Wabenhonigen wurde ein Tropfen den Waben entnommen. Eine genaue und abgegrenzte dunkle Linie war nur bei den klaren Honigen vorhanden, bei den anderen Honigen war sie verschwommen. Inwieweit die gefundenen Werte je nach ihrer Berechnung von einander abweichen, ist aus der Extrakttabelle zu ersehen (Tabelle 4).

Berechnet wird die Trockensubstanz aus dem Brechungsindex nach der Formel von Auerbach und Borries[43])

$$T = 78 + 390{,}7 \ (n - 1{,}4768).$$

Die gefundenen Werte für Extrakt lassen folgendes erkennen:

Der Extraktgehalt, berechnet aus dem spezifischen Gewicht der Honiglösung, verglichen mit dem Extraktgehalt, berechnet aus der Dichte nach Auerbach und Borries, zeigt bei Blatt- wie auch bei Blütenhonigen eine konstante Differenz von ungefähr 1,4 % Extrakt, d. h. der nach Auerbach und Borries berechnete Extrakt ist um 1,4 % größer, was auch erklärlich ist, da die Extrakttabelle nach Windisch auf reine Rohrzuckerlösungen bezogen ist und im Honig ja ein Gemisch der verschiedenen Kohlehydrate vorliegt. Da Auerbach und Borries ihre Formel für Extraktgehalt aus einer großen Zahl von Honigproben aufstellten, läßt sich der Schluß ziehen, daß die Bestimmung des Extraktgehaltes aus dem spezifischen Gewicht bezw. der Dichte auch bei Blatthonigen ohne Schwierigkeiten erfolgen kann. Die erhaltenen Werte für den Extraktgehalt, berechnet aus der Refraktion, liegen durchwegs niedriger als die Extraktwerte nach den beiden anderen Berechnungsverfahren. Die refraktometrische Bestimmung eignet sich sehr wohl zur analytischen Kontrolle und zur Bestimmung des Wassergehaltes mit praktisch genügender Genauigkeit. Den Extraktgehalten nach der Tabelle von Windisch wurde der Vorzug gegeben, da es möglich ist, den Extraktgehalt rasch aus dem spezifischen Gewicht zu errechnen.

Der gefundene Extraktgehalt, abgezogen von 100, ergibt den Wassergehalt im Honig und läßt erkennen, daß Wassergehalte von 10 % möglich sind, Zahlen, die bei Blütenhonigen sonst höchst selten erreicht werden.

3. Das optische Verhalten der Honige.

Honigtauhonige unterscheiden sich von den Blütenhonigen grundlegend durch ihr optisches Verhalten, indem sie die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nach rechts ablenken, während Blütenhonige nach links drehen. Bei der Ausführung der Polarisation ist darauf zu achten, daß die Honiglösungen wie alle Traubenzuckerlösungen Birotation erleiden,

die Messung also erst 24 Stunden nach dem Auflösen erfolgen darf. Auch nach der schwachen Inversion drehen die Lösungen der Honigtauhonige das polarisierte Licht nach rechts, die Drehung ist aber sehr schwach und beträgt nur einige Zehntelgrade, sodaß von einer Errechnung der spezifischen Drehung abgesehen wurde. Nach der starken Inversion war keine Drehung mehr feststellbar. Polarisiert wurde die für die Zuckeruntersuchung hergestellte Grundlösung im 100 mm-Rohr mit Natriumlicht bei Zimmertemperatur. Als spezifische Drehung wurde die Drehung einer Lösung angenommen, die in 100 cm³ 10 g Honig enthält. Zur Umrechnung diente die Formel

$$\left[\alpha\right]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c} \text{ , wobei}$$

α die abgelesene Drehung,
l die Rohrlänge in Dezimetern,
c die Konzentration in g je 100 g Lösung

bedeuten. Aus der Tabelle 5 sind die spezifischen Drehungswerte ersichtlich.

4. Die Untersuchung der Kohlehydrate im Honig.

Einen breiten Raum bei jeder Honiguntersuchung nimmt die Untersuchung der Kohlehydrate ein.

Vor Beginn der Zuckeruntersuchung ist die Herstellung einer Grundlösung erforderlich, die, in 250 cm³ gelöst, bei Blatthonigen 3—10 g und bei Blütenhonigen 3—8 g genau gewogen enthält. Mit Rücksicht auf die Polarisation ist die Honiglösung vor dem Auffüllen in den Meßkolben zu filtrieren.

Zunächst werden im Honig die direkt reduzierenden Zucker durch ihr Verhalten gegenüber der Luffschen Lösung bestimmt.

Die Luffsche Lösung wird hergestellt aus:

25 g Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), völlig eisenfrei
50 g Zitronensäure
388 g kristallisiertem Natriumcarbonat
($Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$).

Als Reinheitsgrad gelten die Anforderungen des Deutschen Arzneibuches.

Das Kupfersulfat wird in 100 cm³ Wasser gelöst, die Zitronensäure in 50 cm³ und das Natriumcarbonat in 300—400 cm³ lauwarmem Wasser. Die Lösung der Zitronensäure wird der Sodalösung nach dem Erkalten zugesetzt; zu diesem Gemisch kommt die Kupfersulfatlösung. Nach dem Abkühlen und völligen Lösen des vorübergehend entstandenen basischen Kupfercarbonats zu der komplexen Cupricitratverbindung wird auf 1 Liter aufgefüllt. Die Verwendung eines Meßkolbens ist nicht nötig, da im Leerversuch der Titer durch Bestimmung des Kupfergehaltes festgestellt wird. Die dunkelblaue Flüssigkeit muß vollkommen klar sein, am besten werden die Lösungen vor dem Vermischen filtriert oder die fertige Lösung nach mehrtägigem Stehenlassen.

Die Menge Zitronensäure, die zur Komplexbildung von Cuprisalz nötig ist, wurde in dieser Vorschrift von Schoorl[45]) ziemlich klein angenommen. Theoretisch würden 42 g auf Grund der Formel $Na_6Cu(C_6H_4O_7)_2$ für das komplexe Kupfernatriumcitrat genügen (nach Luff[46]). Für die Neutralisation von 50 g Zitronensäure sind 102 g kristallisiertes Natriumcarbonat nötig. Davon bleiben also 286 g = 1 g-Mol = 2 Grammäquivalente ungebunden, wenn man die Komplexbindung des Kupfers nicht in Rechnung setzt.

Bei der Luffschen Lösung kommt es vor allem auf den richtigen Überschuß an Alkalicarbonat an, da hiervon das Oxydationsvermögen des Reagens abhängig ist und zwar so, daß bei einer um 5 % höheren Alkalität das Reduktionsvermögen von Glucose um 1 % erhöht wird. Das kristallisierte Natriumcarbonat ist leicht etwas verwittert, sodaß man das Reagens vor der Verwendung erst auf den Alkalicarbonatgehalt prüfen muß durch Titration mit n/10-Salzsäure gegen Phenolphtalein unter Entfernung der Kohlensäure. Zu dieser Untersuchung werden 10 cm³ des fertigen Reagens mit destilliertem Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 10 cm³ mit 25 cm³ n/10-Salzsäure in einem offenen Erlenmeyerkolben eine Stunde lang auf das kochende Wasserbad gestellt. Bei der Rücktitration mit n/10-Kalilauge gegen Phenolphtalein, wobei die Farbe scharf von hellgrün nach violett umschlägt, müssen 6 cm³ n/10-Kalilauge verbraucht werden und zwar 19 cm³ für die Neutralisation des Alkalicarbonats anstelle von 20 cm³, da aus der Komplexverbindung des Cuprisalzes Schwefelsäure frei wird.

Sollte beim Zurücktitrieren zu wenig Alkalicarbonat verbraucht werden, so wird die Lösung mit neutraler Kupfersulfatlösung verdünnt, im entgegengesetzten Fall ist noch Karbonat zuzusetzen.

Die Luffsche Lösung läßt sich unbegrenzt aufbewahren, ohne daß sich der jodometrische Titer ändert, sie bleibt vollkommen klar und behält ihre blaue Farbe bei, im Gegensatz zu der Fehlingschen Lösung, deren Titer im gemischten Zustand abnimmt. Beim Einstellen des jodometrischen Titers braucht die Luffsche Lösung nicht 10 Minuten gekocht zu werden, da ihr Titer beim Kochen der gleiche wie in der Kälte ist.

Das ausgefallene Cuprosalz kann auf zwei Arten titriert werden, die beide von uns ausgeführt wurden. Wegen der Eigenfärbung der Honiglösungen wurde aber der Cupribestimmung durch Rücktitration mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat in saurer Lösung der Vorzug gegeben. Im anderen Fall wird der Lösung nach beendigter Reduktion Essigsäure, n/10-Jodlösung und Salzsäure zugesetzt und nach 3 Minuten der Jodüberschuß zurücktitriert, erst bis hellgrün, dann nach Zusatz von Stärkelösung bis hellblau. Diese Umschläge sind aber in den gelblich gefärbten Honiglösungen schwer zu erkennen, weshalb die Parallelbestimmungen immer von einander abwichen; außerdem war zum Vergleich des Endpunktes der Titration eine abtitrierte Probe notwendig. Diese Methode hat dann noch den Nachteil, daß eine normale Jodlösung verwendet werden muß, deren Titer nicht so beständig ist wie der der Luffschen Lösung. Bei

[45]) Z. U. N. 1929. 57. 567.
[46]) C. 1898. II. 393.

der von uns meist durchgeführten Methode ist aber wiederum der starke Verbrauch an Kaliumjodid von Nachteil, andererseits ist der gute Umschlag beim Ende der Titration hervorzuheben.

Zur Durchführung der Zuckertitration sind weiter noch folgende Lösungen erforderlich:

15 %ige Kaliumjodidlösung,
25 %ige Schwefelsäure; s = 1,182,
1 %ige Stärkelösung als Indikator mit einem geringen Zusatz von Quecksilberjodid zur Haltbarmachung.

Zum Abmessen der Lösungen verwendet man Meßpipetten, da Meßzylinder zu ungenau sind. Zum Messen der 25 cm³ Luffschen Lösung benützt man am besten immer die gleiche Pipette, da mit dieser auch der Leerversuch durchgeführt wird. Das Kochen der Lösung, deren Volumen immer 50 cm³ betragen muß, wird am zweckmäßigsten in einem Kolben mit Rückflußkühler und einem Fassungsvermögen von 300 cm³ vorgenommen, damit noch genügend Raum für die späteren Titrationen vorhanden ist. Nach dem Anheizen muß das Kochen sofort 10 Minuten fortgesetzt werden, weshalb unter dem Drahtnetz die Flamme schon vor dem Beginn des Anheizens brennen muß.

Zur Bestimmung des direkten Reduktionsvermögens der Honiglösung werden 25 cm³ Grundlösung mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt. Von dieser Lösung werden 10 cm³ mit 15 cm³ Wasser und 25 cm³ Luffscher Lösung versetzt. Die Flüssigkeit wird mit einigen Körnchen Bimsstein versetzt, aus der Hand über einer freien Flamme von mäßiger Höhe innerhalb von zwei Minuten zum Kochen erhitzt und dann sofort auf das angeheizte Drahtnetz gestellt, worauf gleichzeitig der Kühler angeschlossen wird. Von diesem Zeitpunkt an wird genau 10 Minuten gekocht. Unmittelbar danach wird unter der Wasserleitung abgekühlt und nach 5 Minuten die Titration durchgeführt.

Man setzt 20 cm³ Kaliumjodidlösung zu, darauf vorsichtig wegen zu starken Schäumens 25 cm³ Schwefelsäure. Nach leichtem Umschwenken und Zusatz von 2 cm³ Stärkelösung wird mit n/10-Natriumthiosulfatlösung bis zur rahmgelben Farbe der Lösung titriert. Aus der Differenz zwischen dem Leerversuch und dem Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung mit Honiglösung läßt sich aus der Tabelle 6 der Gehalt an Glucose + Fructose (Invertzucker) berechnen. Kruisheer[47]) bezeichnet diesen Wert mit R_1.

Zur Bestimmung der Fructose im Invertzucker muß die Glucose durch Jod und Natronlauge zerstört werden. Hierzu werden als Reagentien benötigt:

Natronlauge 4n. 160 g Ätznatron werden mit Wasser zu 1000 cm³ gelöst.
Schwefelsäure 4n. s = 1,123.
Jodlösung. 65 g Jod und 75 g Kaliumjodid werden in 150 cm³ Wasser gelöst und nach einigen Tagen auf 500 cm³ aufgefüllt.
Natriumsulfitlösung 20 %ig. 20 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ zu 100 cm³ gelöst.
Natriumsulfitlösung 5 %ig.

[47]) Z. U. N. 1929. 58. 261.

Kolthoff[48]) hat für diese Bestimmung nur die folgende Anleitung gegeben:

„Zu einer passenden Menge der Flüssigkeit setzt man eine zur Oxydation der Glucose genügende Menge Jod und Natronlauge. Nach 5 Minuten langem Stehen säuert man mit Salzsäure eben an und nimmt den Jodüberschuß zunächst mit einer 10 %igen Natriumsulfitlösung und, wenn die Flüssigkeit schwach gelb geworden ist, mit einer einprozentigen Lösung genau fort und neutralisiert gegen Methylorange. Darauf füllt man auf 100 cm³ auf und bestimmt in 25 cm³ der Flüssigkeit die Fructose nach der Vorschrift von Schoorl (1899)."

Kruisheer[47]) hat für dieses Verfahren erst die erforderliche Alkalität, die Menge an Jod, Säure usw. bestimmen müssen, damit diese für alle Fälle ausreichen. Es ist weiter von Bedeutung, daß das überschüssige Jod genau fortgenommen wird, da sonst bei der Kupferbestimmung Fehler eintreten können. Es ist also der Zusatz von Stärkelösung als Indikator erforderlich, um den Endpunkt der Titration genau feststellen zu können. Diese geringe Menge von 5 Tropfen Stärkelösung hat keinen Einfluß auf das Reduktionsvermögen der Honiglösung. Das freie Jod wurde durch Zusatz von 5 %iger Natriumsulfitlösung entfernt und der Überschuß des Sulfits mit n/10-Jodlösung weggenommen.

Diese Art der Bestimmung der Fructose neben der Glucose hat große Bedeutung infolge ihres sehr spezifischen Charakters erlangt. Nur ganz wenige Stoffe üben bei dieser Bestimmungsart einen störenden Einfluß aus im Gegensatz zu der jodometrischen Bestimmung der Glucose, die, obwohl sie in verschiedenen Abarten Bedeutung erlangt hat, den Nachteil aufweist, daß auch mehrere Nichtzucker durch Hypojodit oxydiert werden, weshalb sie auf die Untersuchung von ziemlich reinen Gemischen von Glucose und Fructose beschränkt ist.

Der Umstand, daß auch andere Stoffe als die Aldosen von Hypojodit angegriffen werden, ist bei der Bestimmung von Kruisheer nicht störend; denn diese Stoffe werden ja, wenn sie stören sollten, vernichtet. Schließlich wird das Reduktionsvermögen nach der Entfernung des Jods festgestellt. Alle diese Zuckertitrationen können mit einem Fehler von 1 Tropfen n/10-Natriumthiosulfatlösung durchgeführt werden.

Bei dieser Bestimmung ist das Ergebnis genau; denn der Glucosegehalt wird berechnet aus der Differenz der Gesamtreduktion und des direkt bestimmten Fructosegehaltes.

Kruisheer gibt dann noch an, daß eine genaue Festlegung der Ausführungsweise unentbehrlich ist, da die Gefahr besteht, daß ein Teil der Aldosen nicht völlig oxydiert und dann ein zu hohes Reduktionsvermögen gefunden wird. In diesem Falle würde der Fructosegehalt zu hoch ausfallen. Ein genügender Jodzusatz bei der Zerstörung ist erkennbar an der bleibenden braunen Farbe der Lösung; jedoch ist der Alkalizusatz, der die Jodwasserstoffsäure und die Oxydationsprodukte binden soll, äußerlich nicht zu erkennen, wenn er unzureichend ist. Man nehme also nicht mehr Substanz, als der Vorschrift entspricht, in Bearbeitung, sondern verwende lieber die halbe Menge.

---

[48]) Z. U. N. 1923. **45**. 146.

Eine Zerstörung der Fructose während der Hypojoditbehandlung ist kaum nachweisbar.

Zur Zerstörung der Glucose werden 25 cm³ Grundlösung und 25 cm³ Wasser in einen Meßkolben von 100 cm³ Inhalt gefüllt, mit 5 cm³ 4n-Natronlauge alkalisch gemacht und rasch aus einer Bürette 16 cm³ Jodlösung zufließen gelassen. Nach 7 Minuten Stehenlassen fügt man 3 cm³ 4n-Schwefelsäure hinzu, wodurch die gelbe Lösung durch freiwerdendes Jod braun gefärbt wird. Dieses Jod wird mit 20 %iger Natriumsulfitlösung gebunden, bis die Flüssigkeit eben noch gelb gefärbt ist. Nach Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung wird der Rest des Jods mit 5 %iger Natriumsulfitlösung entfernt. Die Entfärbung muß die Schärfe einer Titration haben; man verwendet also zweckmäßig für die Sulfitlösungen Büretten. Vor dem Ende der Titration spült man den Kolbenhals mit wenig Wasser ab, da er mit starker Natriumsulfitlösung benetzt sein kann. Nach dem Umschlag versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Methylorangelösung und neutralisiert sie bis schwach sauer mit 4n-Natronlauge. Nach dem Abkühlen wird auf 100 cm³ aufgefüllt.

Da nach dem Zusatz aller Reagentien das Volumen nicht über 100 cm³ steigen soll, müssen unnötige Zusätze vermieden werden. Das Entfärben sollte auch nur mit der 20 %igen Natriumsulfitlösung erfolgen und der Überschuß mit n/10-Jodlösung entfernt werden. Ein Niederschlag (Jodoform usw.), der bisweilen während der Ausführung entsteht, braucht nicht abfiltriert zu werden, weil er auf das Reduktionsvermögen keinen merklichen Einfluß ausübt.

Von der Lösung, in der die Glucose zerstört wurde, werden 10 cm³ mit 15 cm³ Wasser und 25 cm³ Luffscher Lösung versetzt; nach oben beschriebenem Verfahren wird dann das Reduktionsvermögen bestimmt. Der gefundene Wert zeigt den Gehalt der im Honig vorhandenen Fructose an und wird mit F_1 bezeichnet.

Den Gehalt an Glucose im Honig erhält man schließlich aus der Differenz R_1-F_1.

Bei der schwachen Inversion entsteht aus der Saccharose Glucose und Fructose, aus der Melecitose Glucose und Turanose.

Zur Inversion wird eine 9,5n-Salzsäure (s = 1,152) verwendet. 25 cm³ Grundlösung und 25 cm³ Wasser werden in einen Meßkolben von 100 cm³ pipettiert und mit 5 cm³ der erwähnten 30 %igen Salzsäure versetzt. Invertiert wird im Wasserbad 10 Minuten lang bei 68—70 °. Nach dem Abkühlen unter der Wasserleitung wird genau gegen Methylorange neutralisiert, abermals gekühlt und bis zur Marke aufgefüllt. Mit 5 cm³ dieser Lösung, verdünnt mit 20 cm³ Wasser, wird die Reduktion mit Luffscher Lösung durchgeführt. Aus der Tabelle 6 liest man den zum Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung gehörigen Zuckergehalt ab, der mit R_2 bezeichnet wird und gegenüber R_1 eine Zunahme erfahren hat.

Zur Bestimmung der vorhandenen Fructose wird die Glucose wie oben beschrieben zerstört. 25 cm³ der bei der schwachen Inversion erhaltenen Lösung werden mit 25 cm³ Wasser, 5 cm³ 4n-Natronlauge und 16 cm³ Jodlösung versetzt. Nach der bei Bestimmung der direkt vorhandenen Fructose angegebenen Arbeitsvorschrift wird nun weiterverfahren. In 25 cm³ der auf 100 cm³ aufgefüllten Lösung wird das Reduktionsvermö-

gen gemessen. Der dabei gefundene Wert wird mit F_2 bezeichnet. Die Glucose errechnet sich aus der Differenz R_2-F_2.

Die starke Inversion spaltet die Turanose in Glucose und Fructose und die Dextrine in Glucose. Zu ihrer Durchführung wird folgende Vorschrift in Anwendung gebracht:

25 cm³ der Grundlösung werden in einen Meßkolben von 100 cm³ Inhalt pipettiert und mit 25 cm³ Wasser verdünnt. Hierauf werden 5 cm³ der 30 %igen (9,5n) Salzsäure hinzugefügt und eine Stunde lang im siedenden Wasserbad schwimmend erhitzt. Das Wasser soll schon einige Minuten sieden, damit in der Höhe der Temperatur keine Unterbrechung eintritt. Die Zeit der Inversion wird vom Eintauchen ab gerechnet. Die Vergleichsbestimmungen der Inversion stimmten mit wenigen Ausnahmen genau überein, sodaß die Fructosezerstörungen in stets gleich bleibendem Verhältnisse erfolgte. Nach schnellem Abkühlen wird mit 4n-Natronlauge neutralisiert. Das Neutralisieren auf Methylorange bietet öfters Schwierigkeiten infolge der Dunkelfärbung der Flüssigkeit; in diesem Falle versetzt man mit 11,9 cm³ 4n-Natronlauge, die mit 5cm³ 9,5n-Salzsäure äquivalent sind. Beim Schräghalten des Meßkolbens kann man im Halse deutlich den Farbumschlag erkennen. Nach abermaliger Kühlung füllt man bis zur Marke auf. Das Abfiltrieren eines entstandenen Niederschlages ist nicht nötig, da die bei der Zerstörung der Fructose bei der Inversion entstehenden Huminstoffe die Reduktion der Luffschen Lösung nicht stören.

In 5 cm³ der auf 100 cm³ aufgefüllten Lösung wird die Bestimmung des Reduktionsvermögens durchgeführt.

Den hierbei gefundenen Wert für Glucose + Fructose bezeichneten wir mit R_3.

Die Zerstörung der Glucose in diesem Gemisch zur Bestimmung der Fructose verläuft unter den gleichen Vorschriften wie bei der Zerstörung der direkt vorhandenen Glucose. Es werden 25 cm³ der Lösung von der starken Inversion verwendet und zur Reduktion nach Luff-Schoorl 25 cm³ der auf 100 cm³ aufgefüllten Lösung mit der zerstörten Glucose.

Der hierbei gefundene Wert wird analog den anderen Werten mit F_3 bezeichnet. Es ist bei der Berechnung zu berücksichtigen, daß bei der starken Inversion 45 % der Fructose zerstört werden. Die Gesamtzunahme an Fructose (aus Saccharose und Melecitose) errechnet sich aus der Differenz 1,78 F_3-F_1. Auf reine Glucose soll die starke Inversion nur einen kleinen Einfluß ausüben, ± 1 % sind zerstört.

Bei der Honiguntersuchung ist die Bestimmung von F_3 unbedingt erforderlich, da F_3 wegen des Vorhandenseins von Melecitose größer ist als 0,55 F_2. Den durch Umrechnung erhaltenen Wert für F_3 bezeichnen wir mit Fru_3.

Das Verhalten der Saccharose bei der schwachen Inversion ist vielfach von uns nachgeprüft worden mit dem Ergebnis, daß die Spaltung in Glucose und Fructose vollständig ist. Es war nun zu untersuchen, wie sich die Melecitose bei der schwachen und starken Inversion verhält und in welchem Verhältnis die Spaltprodukte entstehen.

Zunächst wurde aus mehreren Blatthonigen nach dem Verfahren von G. Gorbach[49]) die Melecitose gewonnen.

Die Honigprobe wurde mehrere Stunden im Trockenschrank auf 50° erwärmt, wodurch sie sich verflüssigte und die Melecitose sich auf dem Boden ansammeln konnte. Der Bodensatz wurde abfiltriert und kurz mit eisgekühltem Wasser gewaschen. Den Rohzucker lösten wir in heißem Wasser und versetzten die Lösung mit dem zehnfachen Überschuß an heißem Alkohol, wobei sich die Dextrine als grauweiße Flocken abschieden und abfiltriert werden konnten. Aus der klaren Lösung kristallisierte die Melecitose beim Stehen im Eisschrank in an der Gefäßwand haftenden Kristallen aus. Durch Abgießen der alkoholischen Lösung und erneuten Zusatz von Alkohol konnte fast die ganze Melecitose zur Kristallisation gebracht werden. Den Rohzucker kann man auch mit Methylalkohol auskochen, wobei die Melecitose als fast rein weißer Rückstand zurückbleibt, der dann aus Wasser und Alkohol umkristallisiert werden kann.

Die so gewonnene Melecitose wurde nochmal aus 80 %igem Alkohol umkristallisiert und bei 100° konstant getrocknet, um das wasserfreie Präparat zu erhalten.

Melecitose reduziert die Luff sche Lösung direkt nicht, es liegt also im Zucker keine freie reduzierende Gruppe vor.

Verhalten der Melecitose bei der schwachen Inversion:

Die eingewogene Melecitose wurde in 50 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz von 9,5n-Salzsäure im Wasserbad bei 68—70° invertiert. Für die Luff sche Reaktion wurden 25 cm³ der auf 100 cm³ aufgefüllten Lösung verwendet.

Einwaage g Melecitose:	0,2347	0,2274	0,3206	0,2998
Titer der Luff schen Lösung:	25,05	25,05	25,05	25,05
Verbrauch cm³ n/10 $Na_2S_2O_3$:	10,6	11,0	5,7	7,0
cm³ Luff, die reduziert wurden:	14,45	14,05	19,35	18,05
Invertzucker mg:	36,96	35,84	51,05	47,25
„ %:	63,0	63,0	64,2	63,1

Bei der schwachen Inversion wird die Melecitose in Glucose und Turanose gespalten. Um die bei der Spaltung entstandene Glucose zu bestimmen, wurde das Verfahren von Willstätter und Schudel[50]) angewandt, indem die bei der schwachen Inversion der Melecitose entstandene Glucose mit Jod und Natronlauge titriert wurde.

Einwaage g Melecitose:	0,0321	0,0300
Verbrauch cm³ n/10-Jodlösung:	1,20	1,11
Glucose mg:	10,8	9,99
„ %:	33,7	33,6

Die erhaltenen Werte für die direkt bestimmte Glucose ergeben also 33,65 % Glucose; berechnet werden aus wasserfreier Melecitose 35,7 %. Nimmt man an, daß bei der schwachen Inversion die Melecitose in drei Hexosemoleküle gespalten wird, von denen nur zwei reduzieren, so errechnet sich ein Reduktionsvermögen von 71,4 %; der Versuch ergibt aber, daß die Melecitose bei der schwachen Inversion unter den angegebenen Versuchsbedingungen ein Reduktionsvermögen von 63,1 % besitzt.

[49]) Alp. Bien. Ztg. 1937. S. 308.
[50]) C. 1918. II. 406.

Verhalten der Melecitose bei der starken Inversion:

Die eingewogene Melecitose wurde in 50 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz von 9,5n-Salzsäure der starken Inversion im siedenden Wasserbad unterworfen. Von der auf 100 cm³ verdünnten Lösung wurden 10 cm³ (E/10) bzw. 5 cm³ (E/20) auf 25 cm³ verdünnt und mit 25 cm³ Luffscher Lösung zur Bestimmung des Reduktionsvermögens versetzt.

Einwaage g Melecitose:	0,5810	1,0811	1,0639
Titer der Luffschen Lösung:	26,09	25,05	25,05
verwendet wurde:	E/10	20	20
Verbrauch cm³ n/10-$Na_2S_2O_3$:	6,18	6,45	6,80
cm³ Luff, die reduziert wurden:	19,91	18,60	18,25
Invertzucker mg:	52,73	48,84	47,83
„ %:	90,7	90,35	89,91

Zur Bestimmung der Fructose wurde die Glucose in diesem Gemisch zerstört. 25 cm³ der bei der starken Inversion erhaltenen Lösung wurden mit 25 cm³ Wasser versetzt und nach dem oben beschriebenen Verfahren Jod usw. zugesetzt. Nach dem Auffüllen auf 100 cm³ wurde in 25 cm³ dieser Lösung mit Luffscher Lösung das Reduktionsvermögen festgestellt.

Einwaage g Melecitose:	1,0811	1,0639
verwendet wurde zur Reduktion:	E/16	16
Titer der Luffschen Lösung:	25,05	25,05
Verbrauch cm³ n/10-$Na_2S_2O_3$:	19,0	19,15
cm³ Luff, die reduziert wurden:	6,05	5,90
Fructose mg:	14,83	14,45
„ %:	21,9	21,73

Die gefundenen Werte für R_3 und F_3 sagen folgendes aus: das Reduktionsvermögen bei der starken Inversion beträgt im Mittel 90,3 %, berechnet als Invertzucker. Die Differenz zwischen R_3 und F_3 ergibt die bei der starken Inversion entstandene Glucose, die einen Reduktionswert von 68,5 % besitzt. Aus wasserfreier Melecitose berechnen sich bei der starken Inversion 71,5 %. Der gefundene Fructosewert bei F_3 läßt erkennen, daß ein Teil der Fructose, wie auch Kruisheer angab, zerstört wird, in diesem Fall ungefähr 40 %, während Kruisheer eine Zerstörung der Fructose zu 45 % annimmt.

Die chemische Bestimmung des Dextrins im Honig gestaltet sich sehr schwierig. Meist wird das Dextrin berechnet aus der Differenz der Kohlehydrate (Invertzucker, Saccharose, Melecitose) von der Trockensubstanz. Daß sich hieraus die größten Unterschiede gegenüber dem tatsächlichen Gehalt ergeben können, ist klar, denn alle nicht bestimmbaren Bestandteile gelten dann als Dextrine. Meist sind diese Werte zu hoch, da noch Stoffe im Honig enthalten sind, welche sich bis jetzt einer genauen Erfassung entzogen haben.

Fehlingsche Lösung wird durch das Dextrin bereits vor der Inversion in geringem Grade reduziert. Dieser Reduktionswert liegt aber innerhalb der Fehlergrenzen unserer Versuchsanordnung und wurde daher nicht berücksichtigt. Des weiteren wurden nicht in Betracht gezogen

die von Fellenberg[51]) aufgestellten Konstanten der Dextrinspaltung bei der schwachen Inversion, da er diese unter anderen Bedingungen wie wir durchführte.

Es lag nahe, ähnlich wie bei der Saccharose und Melecitose, Faktoren für die Veränderung der Dextrine durch die starke Inversion aufzustellen. Die Dextrine sind aber nun keine einheitlichen Körper. Jeder Honig hat sein eigenes Dextrin, also ist es auch nicht möglich, einen derartigen Faktor zu bestimmen. Es wäre hierzu erforderlich, reines Honigdextrin herzustellen. Wir haben dies auch nach den Verfahren von Fellenberg[51]) und Wolff[52]) versucht, sind aber nicht zum Ziele gekommen, da nach Angaben der Verfasser diese Dextrine nicht aschefrei erhalten werden. Nach wie vor bleibt das beste Verfahren die Errechnung der Dextrine aus der Glucosemenge, die entstanden ist durch die starke Inversion, abzüglich der im Honig direkt vorhandenen Glucose, der Glucose aus Saccharose und aus Melecitose.

Die Menge des zur Untersuchung eingewogenen Honigs ist aus der Tabelle 5 (spezifische Drehung) zu ersehen. Hiermit wurde die Grundlösung (S. 20) bereitet und jede der einzelnen Bestimmungen in der beschriebenen Weise durchgeführt, deren Ergebnisse in der Tafel 7 zusammengestellt sind. R_1 ist der Gehalt an Invertzucker, F_1 die Fructose, der Gehalt an Glucose errechnet sich aus der Differenz $R_1 - F_1$.

Nach den bisher üblichen Berechnungsverfahren erhielt man den Gehalt an Saccharose aus der Formel:

$$S = 0{,}95\ (R_2 - R_1).$$

Diese Formel ist jedoch nur anwendbar bei den Blütenhonigen oder wenn $Fru_3 - F_2 = 0$. In allen Fällen, wo diese Differenz infolge des Gehaltes an Melecitose einen positiven Wert besitzt, erhält man hierbei Saccharosewerte, die über den zulässigen Werten nach der „Verordnung über Honig" liegen (Tabelle 8).

Der Gehalt an Saccharose muß daher aus der Zunahme der Fructose nach der Formel

$$S = 1{,}9\ (F_2 - F_1)\ ^{53})$$

berechnet werden. Für die Berechnung der Melecitose gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Berechnung aus der Zunahme des Reduktionsvermögens bei der schwachen Inversion,
2. Berechnung aus der Zunahme der Fructose bei der starken Inversion.

Bei der Berechnung nach 1 muß der Saccharosewert (Glucose + Fructose) in Abzug gebracht werden, so daß sich die folgende Formel ergibt:

---

[51]) Mitt. Leb. Unt. Hyg. 1933. **24**. 367.

[52]) Diss. Univers. München. 1904.

[53]) Aus 180 g Glucose und 180 g Fructose entstehen 342 g Saccharose. Um von der Fructose zur Saccharose zu gelangen, muß dieser Wert mit 342 : 180 (= 1,9) multipliziert werden.

$$M = 1{,}59\ [(R_2 - R_1) - 2(F_2 - F_1)].\ ^{54})$$

Für die Berechnung nach 2 gilt die Formel:

$$M = 2{,}8\ (Fru_3 - F_2).\ ^{55})$$

Nach den Untersuchungen an der reinen Melecitose müßte sich für beide Formeln der gleiche Endwert an Melecitose ergeben; dies traf jedoch in den wenigsten Fällen zu, meist waren die Werte nach 2 um das Doppelte größer als nach 1. Im allgemeinen lagen diese Werte niedriger als die Werte, die von anderen Forschern bei Analysen von Waldhonigen gefunden wurden. Der Saccharosewert lag noch bedeutend über den zulässigen Werten von 5—10 %. (Tabelle 8.)

Der Grund für diese Änderung der Werte konnte nur der sein, daß im Honig die aus der Melecitose entstandene Turanose weiter gespalten wurde und nicht mehr das Reduktionsvermögen aufwies wie die aus reiner Melecitose entstandene Turanose, nämlich 0,78. Diese Weiterspaltung ist wahrscheinlich durch Fermente oder andere katalytische Wirkungen des Honigs bedingt, die beim Auflösen des Honigs zur Grundlösung in Gang gesetzt wurden.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurde der Reduktionswert der entstandenen Turanose geringer angenommen und zwar mit dem Wert 0,76 statt 0,78 und folgendes Formelschema aufgestellt:

$$S = 1{,}9\ [(R_2 - R_1) + 0{,}76(F_2 - F_1) - 1{,}76(Fru_3 - F_1)],\ ^{56})$$

$$M = 2{,}8\ \left[\ 2{,}76(Fru_3 - F_1) - [(R_2 - R_1) + 0{,}76(F_2 - F_1)]\right]\ .\ ^{57})$$

Die gefundenen Werte stimmten mit den erwarteten besser überein, brachten aber trotz der starken Rechtsdrehung der Ebene des polarisierten Lichtes durch manche Honiglösungen sehr niedrige Werte für Melecitose. Aus den Ergebnissen der vielen sonst noch aufgestellten Gleichungen ergab sich die Tatsache, daß die Werte für Saccharose und Melecitose in irgend einem Zusammenhang standen, derart, daß bei Zunahme des Saccharosewertes in den Endwerten der Wert für Melecitose abnahm und umgekehrt. Bei diesen Berechnungsverfahren ergaben sich aber auch Saccharosewerte weit über 10 % und Melecitosewerte um 0 %.

Es wurde daher versucht, den Faktor z, um den die Turanose weiter gespalten wird, zu berechnen. Daraus ergaben sich die folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } R_2 - R_1 = 2x + y + 0{,}78y + 0{,}22z + z;$$
$$\text{II. } F_2 - F_1 = x + 0{,}78y + 0{,}22z;$$
$$\text{III. } Fru_3 - F_1 = 0{,}22y - 0{,}22z.$$
$$1{,}9x = \text{Saccharose},$$
$$2{,}8y = \text{Melecitose}.$$

Die Zunahme des Reduktionsvermögens durch die schwache Inversion (Gleichung I) ist bedingt durch die invertierte Saccharose (= 2x), durch

---

54) Das Reduktionsvermögen der Melecitose beträgt nach der schwachen Inversion 63,1 % (S. 26). Zur Umrechnung muß also multipliziert werden mit 1 : 0,63 (= 1,59).

55) In 504 g Melecitose sind 180 g Fructose enthalten; der Umrechnungsfaktor ist also 504 : 180 (= 2,8).

56) 57) Nummern der Gleichungen für Tabelle 8.

die Glucose aus der Melecitose (= y), das Reduktionsvermögen der entstandenen Turanose (= 0,78y). Bei der Weiterspaltung bilden sich Glucose (= z) und Fructose (= z), die die Differenz $R_2—R_1$ noch vergrößern. Da das Reduktionsvermögen der Fructose z in der Turanose zu 0,78z enthalten war, beträgt die Zunahme nur noch 0,22z. Turanose wird durch Hypojodit bei der F_2-Bestimmung nicht angegriffen, infolgedessen erscheint der Faktor 0,78y auch in der Gleichung II; weiter sind hier enthalten die Fructose aus der Saccharose und die aus der Turanose weiter abgespaltene Fructose 0,22z. Die Zunahme der Fructose in der Gleichung III ist bedingt durch Spaltung der Turanose bei der starken Inversion. Da aber die Fructose in der Turanose schon zu 0,78y in den Gleichungen I und II enthalten war, beträgt die Zunahme nur noch 0,22y. Infolge der Turanoseweiterspaltung bei der schwachen Inversion entstand bereits 0,22z Fructose, die bei der Gleichung III wieder in Abzug zu bringen sind.

Bei der Auflösung obiger Gleichungen nach x und y wurden für x teilweise negative Werte erhalten, die dann zusammen mit den Werten für y nicht der ferner noch geltenden Gleichung:

$$Fru_3—F_1 = x + y \text{ (Gesamtzunahme der Fructose)}$$

entsprachen.

Aus dieser und vielen anderen noch aufgestellten Gleichungen ist ersichtlich, daß es nicht möglich ist, den Faktor z in der Gleichung zu berücksichtigen. Die Weiterspaltung der Turanose erfolgt aber in der Tat; denn die anfangs nach zwei Arten berechneten Werte für Melecitose stimmten nicht überein. Der Wert für

$$y = Fru_3—F_2$$

ist zu klein. Der Reduktionswert der im Honig vorhandenen Saccharose läßt sich aber noch berechnen aus den Gleichungen

$$\text{I.} \quad 2x = (R_2—R_1) — 1{,}78y;$$
$$\text{II.} \quad y = Fru_3—F_2.$$

Da der Wert $Fru_3—F_2$ nicht dem tatsächlichen Melecitosegehalt entspricht, vielmehr zu klein ist, mußte der Umrechnungsfaktor der Gleichung I auf 2 erhöht werden. Dieser Wert wurde gefunden durch Einsetzen unserer Untersuchungsergebnisse (Tabelle 7) in die Gleichung I.

Melecitose- und Saccharosegehalt lassen sich demnach nach den folgenden Gleichungen berechnen:

$$\text{I.} \quad 2x = (R_2—R_1) — 2\,(Fru_3—F_2);$$
$$\text{II.} \quad x + y = Fru_3—F_1.$$

Durch Auflösen der Gleichungen erhält man

$$x = 0{,}5\,(R_2—R_1) — (Fru_3—F_2);$$
$$y = (Fru_3—F_1) — 0{,}5\,(R_2—R_1) + (Fru_3—F_2)$$

und demnach für Saccharose und Melecitose die Werte:

$$S = 1{,}9\,[0{,}5\,(R_2—R_1) — (Fru_3—F_2)];$$
$$M = 2{,}8\,[(Fru_3—F_1) — 0{,}5\,(R_2—R_1) + (Fru_3—F_2)].$$

Der durch Einsetzen der Zahlenwerte erhaltene Gehalt an Saccharose und Melecitose ist aus der Tabelle 9 ersichtlich.

Die Berechnung der Dextrine erfolgt aus der Gesamtzunahme an

Glucose unter Berücksichtigung der aus Saccharose und Melecitose entstandenen Glucose nach der Formel:

$$D = (R_3 - F_3) - [(R_1 - F_1) + 0{,}525\,S + 0{,}714\,M].$$ [58])

Da Kruisheer den Umrechnungsfaktor 0,9 · Glucosezunahme nicht verwendet, wurde dieser bei diesem Berechnungsverfahren ebenfalls nicht berücksichtigt.

In der Tabelle 9 finden sich die Werte für Invertzucker, Glucose, Fructose, Saccharose, Melecitose und Dextrine, ferner die unbestimmbaren Stoffe des Extraktes, die Verhältniszahl (Fructose : Glucose) und die Fructoseprozente.

Aus der Tabelle ist beim Vergleich der Blatt- mit den Blütenhonigen zu ersehen:

1. der Gehalt an Invertzucker ist um mindestens 10 % (bis 28 %) niedriger, dementsprechend auch der Gehalt an Glucose und Fructose;
2. die Saccharosewerte bewegen sich meist in den von der „Verordnung über Honig" vorgeschriebenen Grenzen von 5—10 %;
3. Melecitose kommt in den Blatthonigen in größeren Mengen vor (bis 25 %).

   In Blütenhonigen vorkommende Melecitose (1768) läßt auf eine Mischung von Blatt- und Blütenhonigen durch die Bienen schließen, zumal der Honig 1768 aus dem Gebirge (Oberammergau) stammt.
4. im Dextringehalt gleichen sich die beiden Honigsorten, eine Grenze ist nicht feststellbar. Nur bei geringem Gehalt an Melecitose tritt Dextrin in großer Menge auf.

Über die Unterschiede beider Honigarten in der Verhältniszahl und in den Fructoseprozenten wurde bereits auf Seite 14 berichtet.

Trotz starken Verdachts auf das Vorhandensein von Melecitose in manchen Honigen ist nur ein geringer Anteil enthalten; dagegen ist hier die Saccharose teilweise sehr hoch, desgl. der Gehalt an Dextrinen, die dann beide die starke Rechtsdrehung der Ebene des polarisierten Lichtes durch die Honiglösungen bedingen.

Bei hohem Saccharosegehalt kann man die Anwesenheit von primärer Turanose im Honig vermuten, die bei der Saccharose mitbestimmt wurde.

G. Gorbach und R. Schneiter [59]) haben die Verdaulichkeit der Melecitose durch die Bienen untersucht und auf Grund der Zeitumsatzkurve des Melecitoseabbaus gefunden, daß dieses Trisaccharid durch ein einziges Enzym (wahrscheinlich die Bienensaccharase) in Glucose und Fructose zerlegt wird; für das Vorhandensein einer Turanase im Bienenmagen sind keine Anhaltspunkte vorhanden. Die Melecitose ist für Bienen besser verdaulich, wenn sie in Lösung dargereicht wird, als wenn sie wie im Honig auskristallisiert ist.

Auch Fellenberg [60]) hat bei seinen Untersuchungsverfahren, die

[58]) In der Saccharose sind enthalten
1 : 1,9 (= 0,525) Teile Glucose und
in der Melecitose
2 : 2,8 (= 0,714) Teile Glucose.

[59]) Biochem. Ztschr. 1938. **296.** 367.

[60]) Mitt. Leb. Unt. Hyg. 1933. **24.** 367.

auf die Anwesenheit von Melecitose Rücksicht genommen haben, gefunden, daß bei den Ergebnissen noch Differenzen vorhanden waren, sodaß er das Vorhandensein von weiteren Kohlehydraten, die die Berechnung störten, für wahrscheinlich hielt.

Turanose und Saccharose geben die gleichen Spaltprodukte, können also bei der Prüfung des Reduktionsvermögens nicht nebeneinander nachgewiesen werden.

Turanose ist schon bei der Bestimmung der Glucose und Fructose vorhanden, da sie ein Reduktionsvermögen von 0,78 besitzt; infolgedessen können auch die Werte für Glucose und Fructose zu hoch sein.

Eine getrennte Bestimmung der Saccharose und Turanose ist nur durch fermentativen Abbau der Saccharose mit Invertin durchführbar, die Differenz von dem durch die Reduktion gefundenen Saccharosewert ist dann die Turanose. Wenn dann auf diese Weise der Gehalt an Turanose ermittelt ist, können die Werte für Glucose und Fructose ebenfalls berichtigt werden.

Daß durch das Vorhandensein der Turanose im Blatthonig hier die Verhältnisse anders liegen als im reinen Blütenhonig, ergibt also schon der scheinbar hohe Saccharosegehalt.

Die Saccharose im Blütenhonig stammt von dem Blütennektar und ist vorhanden, soweit sie nicht im Bienenstock invertiert wurde. Im Honigtau findet sich die Melecitose, die zu Glucose und Fructose abgebaut wird, teilweise auch nur bis zur Turanose, welche dann im Honigtauhonig den hohen Saccharosegehalt vortäuscht. Genau wie im Blütenhonig Anfangs- und Endprodukte der Inversion vorhanden sind, so sind diese auch im Blatthonig anzunehmen.

5. Bestimmung des Aschegehaltes im Honig.

Da die Blatthonige nach dem Lebensmittelgesetz sich im Aschegehalt von den Blütenhonigen unterscheiden dürfen, wurde der Aschegehalt bei allen Proben ermittelt. Eine Untersuchung der einzelnen Aschebestandteile war nicht beabsichtigt, weshalb die Veraschung nicht nach dem Auslaugeverfahren durch Versetzen mit Salzsäure durchgeführt wurde, sondern durch direkte langsame Verkohlung mit nachfolgender Weißbrennung (wegen der vielen organischen Bestandteile). Wegen der geringen Substanzmengen wurde die Alkalität der Asche nicht bestimmt.

Bei den Wabenhonigen wurden von der zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes verwendeten Lösung 25 cm^3 in einer Platinschale eingedampft, langsam verkohlt und dann geglüht. Von den geschleuderten Honigen wurden 5 g verascht; der Honig wurde zuerst mit Wasser versetzt, damit er sich beim Eindampfen besser in der Schale verteilte.

Die Asche von vielen Honigen zeigte eine grüne Farbe, die sich beim Ansäuern in rosa verwandelte. Es wurde eine Untersuchung dieser Erscheinung durchgeführt. Die Asche wurde in Salpetersäure gelöst und mit Bleidioxyd erhitzt, wodurch die Lösung nach dem Erkalten und Absitzen des Niederschlages eine violette Farbe annahm. Somit rührte die grüne Farbe der Honigasche von einer Manganatverbindung her. Auffallend viel Mangan war enthalten in der Asche der Honige 1587/1588/

1607/1763, die dem Honigtau von Fichten entstammten. Die Blütenhonige enthielten kein Mangan, sodaß vielleicht dessen Anwesenheit eine Eigentümlichkeit der Waldhonige sein dürfte.

Der Aschegehalt der einzelnen Honige ist der Tabelle 10 zu entnehmen.

6. Die Fiehesche Reaktion.

Die Fiehesche Reaktion dient zum Nachweis von künstlichem Invertzucker, der bei der Kunsthonigherstellung aus Saccharose gebildet wird. Bei ihrem positiven Ausfall und bei negativem Ausfall der Prüfung auf diastatische Fermente nach Auzinger kann somit der Zusatz von Kunsthonig zu Naturhonig nachgewiesen werden. Zur Durchführung der Reaktion verfuhren wir folgendermaßen:

5 g Honig werden mit reinem, über Natrium aufbewahrtem Äther in einer Reibschale verrieben, der ätherische Auszug wird in ein Porzellanschälchen abgegossen. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur wird der Rückstand mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten oder unter Lichtabschluß aufbewahrten Lösung von 1 g Resorcin in 100 g Salzsäure (s = 1,19) befeuchtet. Eine dabei auftretende starke, mindestens eine Stunde beständige, kirschrote Färbung läßt auf die Anwesenheit von künstlichem Invertzucker schließen, während schwache, rasch verschwindende Orange- bis Rotfärbungen von einer Erhitzung des Honigs herrühren können. Die Fiehesche Reaktion verlief bei allen unseren Honigen negativ; gelegentlich färbte sich der Rückstand gelb, was dann auf durch Äther gelöstes Wachs zurückzuführen war, oder auf andere, in Äther lösliche Bestandteile des Honigs, wie Farbstoffe usw.

Bei der Ausführung der Fieheschen Reaktion ist genau nach der angegebenen Vorschrift zu verfahren, insbesondere muß der verwendete Äther frei sein von Oxydationsprodukten und darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Am besten wird frisch destillierter Äther verwendet.

7. Die Bestimmung des Säuregrades im Honig.

25 cm³ einer Lösung mit genau bekanntem Honiggehalt werden nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung mit n/10-Kalilauge bis zum Umschlag titriert. Der Gehalt an freier Säure wird in Milligramm-Äquivalenten (= cm³ Normallauge) für 100 g Honig angegeben.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

IV. Zusammenfassung.

1. Einer der Hauptunterschiede zwischen Blatt- und Blütenhonigen besteht in der Schwerschleuderbarkeit der Blatthonige, die bedingt ist durch den hohen Gehalt an Melecitose und Dextrinen.
2. Der Wassergehalt der Blatthonige ist normal. Er schwankt bei den untersuchten Honigen zwischen 11,4 und 19,1 %.
3. Alle untersuchten Blatthonige drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, bedingt durch den Gehalt an Melecitose und Dextrinen.
4. Der Aschegehalt der untersuchten Blatthonige schwankt zwischen 0,30 und 0,67 %; die Werte liegen also, wie schon bekannt, höher als bei den Blütenhonigen. Der Aschegehalt der untersuchten Blütenhonige liegt zwischen 0,08 und 0,30 %.
5. Die Fiehesche Reaktion war bei allen Proben negativ, d. h. es lag einerseits kein künstlicher Invertzucker vor, andererseits ist damit auch bewiesen, daß hierbei Melecitose bezw. Turanose keine positive Reaktion zeigen. Die Fiehesche Reaktion behält also weiterhin ihre Gültigkeit zur Prüfung auf künstlichen Invertzucker auch bei der Untersuchung von Blatthonigen.
6. Der Säuregrad der Blatthonige liegt durchwegs höher als der der untersuchten Blütenhonige. Er schwankt bei Blatthonigen zwischen den Werten 1,96 und 5,69; bei Blütenhonigen liegt der Säuregrad erheblich tiefer, er zeigt Schwankungen zwischen 0,78 und 1,66.
7. Die Bestimmung der Glucose und Fructose vor der Inversion sowie nach schwacher und starker Inversion ermöglicht mit genügender Genauigkeit, die im Honig vorhandene Glucose, Fructose, Saccharose, Melecitose und Dextrine zu bestimmen.
   a) Der Gehalt an Invertzucker liegt bei Blatthonigen durchwegs niedriger als bei Blütenhonigen. Bei den untersuchten Blatthonigen bewegt sich der Invertzuckergehalt zwischen den Werten 41,4 und 62,6 %; die im Honig vorhandene Glucose und Fructose liegen nicht im äquimolaren Verhältnis vor, sondern die Fructose überwiegt.
   b) Die Verhältniszahl (100 · Fructose : Glucose) zeigt bei den untersuchten Blatthonigen als Wertgrenzen 117 und 153. Die Vergleichswerte bei den untersuchten Blütenhonigen liegen zwischen 109 und 123.
   c) Die Fructoseprozente (100 · Fructose : Extrakt) sind bei Blatthonigen niedriger als bei Blütenhonigen (27,7 bis 39,4 bezw. 42 bis 51,8).

d) Die Saccharosewerte entsprechen meist der „Verordnung über Honig“ (für Blatthonige 5—10 %, für Blütenhonige bis 5 %).
e) Der Melecitosegehalt in den untersuchten Blatthonigen zeigt die verschiedensten Werte. Als Höchstwert wurden 24,6 % Melecitose gefunden.
f) Der Gehalt an Dextrinen ist im allgemeinen in Blatthonigen höher als in Blütenhonigen. Einem hohen Dextringehalt entspricht ein niedriger Melecitosegehalt.
g) Die unbestimmbaren Stoffe des Extraktes weisen bei allen Honigen Differenzen auf, die zwischen den Werten 0 und 6,16 % liegen; nur in einer Blatthonigprobe wurde eine Differenz der unbestimmbaren Stoffe des Extraktes von 9,3 % gefunden.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des „Deutschen Forschungsdienstes“ ausgeführt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Tabelle 1.

Die Herkunft der untersuchten Honige.

Honig 1587.

Imker:	Tschofenig, St. Peter bei Graz.
Quellen:	Fichte, wenig Lärche.
Trachtzeit:	Juni 1936.
Farbe:	gelbbraun.
Eigenschaften:	zäh, schwer schleuderbar, Wabenhonig, im Institut geschleudert.

Honig 1588.

Imker:	Hödl, Wien IX, Schneeberg, niederösterreichisches Voralpengebiet.
Quellen:	Fichte, Lärche.
Trachtzeit:	Juni bis Mitte Juli 1936.
Farbe:	dunkelgelb, bräunlich.
Eigenschaften:	nicht schleuderbarer Wabenhonig.

Honig 1593/1594/1595.

Imker:	Kennerknecht, Bischofswiesen Obby.
Quellen:	Fichte, Föhre, Lärche, (Almwiesen).
Trachtzeit:	Mai bis Anfang Juni 1936.
Farbe:	gelbbraun.
Eigenschaften:	1593 fest. 1594 sehr zähflüssig. 1595 sehr zähflüssig, nicht schleuderbar, im Institut geschleudert. 1593/1594 vom Imker im Wasserbad ausgeschmolzen.

Honig 1596.

Imker:	Riedinger, Marquartstein Obby.
Quellen:	Lärche, (Waldblumen, Tanne, Fichte).
Trachtzeit:	Juni 1936.
Farbe:	gelbbraun.
Eigenschaften:	sehr zäh, Wabenhonig, geschleudert im Institut, Erwärmen zwecklos, nur bei Wabenbruch schleuderbar.

Honig 1598.

Imker:	Hörhager, Mürzzuschlag, Steiermark.
Quellen:	Fichte, Lärche, Tanne, Föhre, (Hederich).
Trachtzeit:	Juli bis August 1936.
Farbe:	dunkelbraun, körnig.
Eigenschaften:	nicht oder nur teilweise schleuderbar, viel Wachs, Seimhonig.

Honig 1599.

Imker:	Hödl, Puchberg NÖ.
Quellen:	Fichte, (Lärche, Tanne).
Trachtzeit:	Mitte Juni bis Mitte Juli 1936.
Farbe:	dunkelgelb.
Eigenschaften:	zähflüssig.

Honig 1601.

Imker:	Prumik, Lobnig (Kärnten).
Quellen:	Fichte, Lärche.
Trachtzeit:	Juni bis Juli 1936.
Farbe:	gelbbraun, braun mit gelbem Bodenkörper.
Eigenschaften:	zähflüssig.

Honig 1602.

Imker:	Capellmann, Gloggnitz, NÖ.
Quellen:	Fichte, (Lärche, Föhre).
Trachtzeit:	Juni bis Juli 1936.
Farbe:	dunkelgelb.
Eigenschaften:	sehr zäh.

Honig 1603.

Imker:	Fähnrich, Guggenbach, NÖ.
Quellen:	Fichte, Tanne.
Trachtzeit:	Juni bis Juli 1936.
Farbe:	mittelbraun.
Eigenschaften:	zähflüssig.

Honig 1604.

Imker:	Capellmann, Gloggnitz, NÖ.
Quellen:	Fichte, (Lärche, Föhre).
Trachtzeit:	Juni bis Juli 1936.
Farbe:	braungelb.
Eigenschaften:	nicht schleuderbarer Wabenhonig.

Honig 1605.

Imker:	Fähnrich, Guggenbach, NÖ.
Quellen:	Fichte, (Lärche, Tanne).
Trachtzeit:	Juni bis Juli 1936.
Farbe:	gelbbraun.
Eigenschaften:	nicht schleuderbarer Wabenhonig.

Honig 1606.

Imker:	Ernst, Weikendorf, NÖ.
Quellen:	Fichte, (Lärche, Tanne).
Trachtzeit:	Juni bis Juli 1936.
Farbe:	mittelbraun.
Eigenschaften:	nicht schleuderbarer Wabenhonig.

Honig 1607.

Imker:	Hörhager, Mürzzuschlag, Steiermark.
Quellen:	Fichte, Lärche, Tanne, Föhre.
Trachtzeit:	Juli bis August 1936.
Farbe:	mittelbraun.
Eigenschaften:	nicht schleuderbarer Wabenhonig.

Honig 1611.

Imker:	Haberl, Wien XII.
Quellen:	Fichte, Lärche, Tanne.
Trachtzeit:	Juni bis Juli 1936.
Farbe:	dunkelgelb.
Eigenschaften:	sehr zäh.

Honig 1612.

Imker:	Haberl, Wien XII.
Quellen:	Fichte, Lärche, Tanne.
Trachtzeit:	Juni bis Juli 1936.
Farbe:	mittelbraun.
Eigenschaften:	nicht schleuderbarer Wabenhonig.

Honig 1613.

Imker:	Tschofenig, Graz. Standort: Pernegg, Steiermark.
Quellen:	Fichte, (Lärche).
Trachtzeit:	Juni bis Juli 1936.
Farbe:	dunkelbraun.
Eigenschaften:	nicht schleuderbarer Wabenhonig.

Wabenhonig aus Graz.

Farbe:	gelbbraun.
	ohne sonstige Angaben.

Honig 1734.

Imker:	Kuhn, Grab-Murrhardt, Württemberg.
Quellen:	Rotklee, (Hederich, Bärenklau).
Farbe:	hellgelb.
Eigenschaften:	dickflüssig.

Honig 1742.

Imker:	Riedl, Mühlberg, Württemberg.
Quellen:	Rotklee.
Farbe:	braungelb.
Eigenschaften:	durchsichtig, dickflüssig.

Honig 1763.

Imker:	Förster, Liegnitz (Schlesien).
Quellen:	Wiesen, teilweise Waldtracht.
Farbe:	gelb.
Eigenschaften:	zähflüssig.

Honig 1768.

Imker:	Vetter, Oberammergau.
Quellen:	Hederich, Klee, Obst.
Farbe:	hellgelb.
Eigenschaften:	zäh.

Deutscher Tannenhonig.

Farbe:	dunkelbraun, klar.
Eigenschaften:	zähflüssig.
	Vom Deutschen Imkerbund als Tannenhonig deklariert, ohne Herkunftsbezeichnung.

Tabelle 2.

Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes 15/15° von der Konzentration der Honiglösung.

Honig 1599.

Einwaage g	spez. Gew.	umgerechnet auf 20 %ige Lösung
1,0234	1,0067	1,0655
1,9890	1,0130	1,0654
4,0400	1,0266	1,0658
5,1092	1,0331	1,0648
6,0400	1,0393	1,0651
7,0892	1,0464	1,0655
8,1872	1,0533	1,0651
9,0926	1,0590	1,0649
10,0786	1,0650	1,0645
11,0030	1,0710	1,0645
12,0538	1,0777	1,0645
	Mittelwert:	1,0650

Honig 1601.

1,0824	1,0068	1,0628
2,0968	1,0132	1,0629
3.3434	1,0209	1,0625
4,0624	1,0254	1,0625
5,2602	1,0328	1,0624
5,9928	1,0373	1,0622
7,0962	1,0440	1,0620
8,3862	1,0520	1,0620
9.0364	1,0564	1,0624
10,0928	1,0630	1,0624
11.4610	1,0717	1,0626
12,0600	1,0753	1,0624
	Mittelwert:	1,0624

Tabelle 3.

Umrechnung des spez. Gewichtes oder der Dichte der verdünnteren Honiglösungen auf eine 20 %ige Honiglösung.

1. angewandte Menge in g,
2. spezifisches Gewicht dieser Lösung,
3. spezifisches Gewicht der 20 %igen Lösung,
4. Dichte der 20 %igen Lösung.

	1	2	1	2	3	4
1587	4,8466	1,0332	6,1252	1,0415	1,0682	1,0672
1593	5.1280	1,0336	—	—	1,0655	1,0645
1594	5,2192	1,0331	—	—	1,0634	1,0624
1588	1,7894	1,0122	2,1910	1,0147	1,0676	1,0666
1595	3,6814	1,0248	—	—	1,0674	1,0664
1596	3,4368	1,0233	—	—	1,0678	1,0668
1598	7,4122	1.0488	8,1462	1,0520	1,0658	1,0648
1599	Tabelle 2				1.0650	1,0640

	1	2	1	2	3	4
1601	Tabelle 2				1,0624	1,0614
1602	10,6478	1,0693	10,8722	1,0712	1,0653	1,0643
1603	11,7958	1,0741	11,8106	1,0741	1,0628	1,0618
1604	2,0224	1,0131	2,2942	1,0152	1,0655	1,0645
1605	1,7846	1,0117	2,0024	1,0130	1,0652	1,0642
1606	2,1308	1,0136	2,0144	1,0136	1,0657	1,0647
1607	1,9252	1,0134	1,8840	1,0129	1,0690	1,0680
1611	10,3338	1,0679	11,7368	1,0772	1,0658	1,0648
1612	2,1884	1,0148	2,1328	1,0140	1,0667	1,0657
1613	2,1419	1,0147	2,2830	1,0159	1,0691	1,0681
Graz	9,3462	1,0628	—	—	1,0672	1,0662
1734	12,2600	1,0788	—	—	1,0643	1,0633
1742	10,7760	1,0684	—	—	1,0635	1,0625
1763	10,7220	1,0681	—	—	1,0635	1,0625
1768	10,7220	1,0786	—	—	1,0645	1,0635
Tann	10,4340	1,0687	—	—	1,0658	1,0648

Tabelle 4.

Extrakttabelle.

Reihe 1: berechnet aus dem spez. Gewicht nach der Tabelle von Windisch.
„ 2: berechnet aus der Dichte.
„ 3: berechnet aus der Refraktion.

	1	2	3	
1587	88,45	89,89	87,45	87,53
1588	87,80	89,10	86,87	86,75
1593	84,95	86,37	81,59	81,67
1594	82,20	83,63	80,83	80,83
1595	87,40	88,84	85,69	85,81
1596	87,95	89,36	87,65	87,65
1598	85,35	86,76	85,58	85,81
1599	84,30	85,63	82,69	82,84
1601	80,90	82,33	78,47	78,47
1602	84,70	86,11	83,23	83,23
1603	81,40	82,85	81,20	81,01
1604	84,95	86,37	87,26	87,06
1605	84,55	85,98	89,02	89,41
1606	85,20	86,63	87,92	88,00
1607	89,50	90,93	87,92	88,43
1611	85,35	86,76	87,85	87,85
1612	86,50	85,59	85,89	85,81
1613	89,65	91,06	86,28	86,67
Graz	87,15	88,58	85,31	85,19
1734	83,40	84,80	82,06	82,06
1742	82,35	83,76	82,92	82,92
1763	82,35	83,76	81,91	81,75
1768	83,65	85,16	83,35	83,15
Tann	85,35	86,76	85,89	85,89

Tabelle 5.

Spezifische Drehung der Honiglösungen.

Reihe 1: abgelesene Drehung im 100-mm-Rhr in Grad.
„ 2: Einwaage g Honig, gelöst in 250 cm³ Wasser.
„ 3: errechnete spezifische Drehung in Grad.

	1	2	3
1587	+ 0,50	8,7584	+ 2,85
1588	+ 0,52	9,9166	+ 2,62
1593	+ 1,00	8,3402	+ 6,00
1594	+ 0,35	9,5900	+ 1,84
1595	+ 0,75	9,6096	+ 3,90
1596	+ 0,35	7,5174	+ 2,33
1598	+ 0,30	8,0932	+ 1,86
1599	+ 0,25	8,9214	+ 1,40
1601	+ 0,50	10,1918	+ 2,46
1602	+ 0,23	4,8832	+ 2,36
1603	+ 0,55	10,6094	+ 2,59
1604	+ 0,50	9,0420	+ 2,77
1605	+ 0,50	8,5340	+ 2,93
1606	+ 0,57	9,2546	+ 3,08
1607	+ 0,64	8,2352	+ 3,89
1611	+ 0,25	5,1900	+ 2,41
1612	+ 0,60	7,3596	+ 4,08
1613	+ 0,53	7,4140	+ 3,58
Graz	+ 0,55	8,3236	+ 3,31
1734	— 0,31	8,0310	— 1,93
1742	— 0,40	9,2402	— 2,17
1763	+ 0,10	9,1480	+ 0,55
1768	— 0,40	7,9530	— 2,52
Tann	+ 0,25	8,6222	+ 1,45

Tabelle 6.

Berechnung des vorhandenen Zuckers aus dem Verbrauch an n/10-Natriumthiosulfatlösung.

Nach Schoorl.

Reihe 1: cm³ verbrauchte n/10-Natriumthiosulfatlösung.
„ 2: entsprechende Menge Glucose oder Fructose oder Invertzucker in mg.

1	2	Diff.
1	2,4	
2	4,8	2,4
3	7,2	2,4
4	9,7	2,5
5	12,2	2,5
6	14,7	2,5
7	17,2	2,5
8	19,8	2,6
9	22,4	2,6
10	25,0	2,6
11	27,6	2,6
12	30,3	2,7
13	33,0	2,7
14	35,7	2,7
15	38,5	2,8
16	41,3	2,8
17	44,2	2,9
18	47,1	2,9
19	50,0	2,9
20	53,0	3,0
21	56,0	3,0
22	59,1	3,1
23	62,2	3,1
24	65,3	3,1

Tabelle 7.

Versuchergebnisse.

	R_1	F_1	R_2	F_2	R_3	F_3
1587	51,77	31,35	68,87	37,61	68,18	24,03
1588	54,02	31,86	69,41	37,98	67,09	22,40
1593	41,39	23,56	66,78	32,69	69,80	21,19
1594	55,29	31,55	67,92	35,91	63,21	21,71
1595	50,72	29,80	69,23	38,24	68,66	23,55
1596	60,85	34,61	72,25	37,83	66,94	22,31
1598	58,00	33,22	70,52	38,31	66,29	23,88
1599	62,58	34,90	72,59	38,94	67,18	22,92
1601	54,93	29,61	66,24	34,24	62,84	19,38
1602	59,57	33,35	68,66	34,24	63,62	21,79
1603	55,75	31,43	70,51	37,55	63,83	20,93
1604	57,61	33,40	69,00	38,33	67,12	21,83
1605	55,96	32,74	69,81	38,24	68,36	23,41
1606	56,12	32,15	70,28	37,87	68,29	23,75
1607	49,20	30,00	67,09	36,16	67,01	23,56
1611	57,71	32,35	70,85	34,45	67,34	22,69
1612	53,02	31,86	68,56	37,69	67,90	24,11
1613	51,87	29,90	66,73	35,44	64,77	21,38
Graz	54,32	31,99	69,86	38,19	68,10	22,13
1734	77,40	42,20	78,92	42,19	64,10	23,77
1742	75,12	40,40	77,87	41,50	61,80	22,70
1763	70,15	36,61	73,81	38,10	63,68	21,30
1768	78,52	43,31	80,10	43,10	64,85	24,67
Tann	65,19	35,86	71,56	38,11	64,99	21,34

Tabelle 8.

Saccharose- und Melecitosewerte aus der Berechnung nach Zwischengleichungen.

Reihe 1: Saccharose nach der Gleichung $0{,}95\,(R_2 - R_1)$.
„ 2: „ „ „ „ 53 Seite 28.
„ 3: „ „ „ „ 56 „ 29.
„ 4: Melecitose „ „ „ 54 „ 29.
„ 5: „ „ „ „ 55 „ 29.
„ 6: „ „ „ „ 57 „ 29.

	1	2	3	4	5	6
1587	16,25	11,89	3,21	7,28	15,46	27,36
1588	14,62	11,63	11,29	5,01	6,95	5,80
1593	24,12	17,35	14,08	11,38	14,77	18,90
1594	12,00	8,28	6,57	6,22	9,02	10,17
1595	17,59	16,04	6,82	2,59	11,59	23,88
1596	10,83	6,12	9,25	7,89	15,04	0,64
1598	11,90	9,67	0,08	3,72	12,93	25,90
1599	9,50	7,68	5,13	3,07	6,90	8,96
1601	10,74	8,80	11,81	3,26	2,53	0
1602	8,63	1,70	0,38	11,62	13,62	14,67
1603	14,02	11,63	17,38	4,01	1,29	0
1604	10,82	9,37	10,51	2,43	3,45	0
1605	13,16	10,45	4,39	4,53	10,45	18,54
1606	13,45	10,87	1,29	4,32	13,43	26,46
1607	17,00	11,70	2,96	8,86	16,88	29,06
1611	12,48	3,99	1,14	14,22	17,20	20,86
1612	14,76	11,08	0,95	6,17	15,55	29,57
1613	14,12	10,53	8,95	6,01	8,69	9,66
Graz	14,76	11,78	13,72	4,99	5,20	0,50
1734	1,44	0	2,53	2,41	2,62	0
1742	2,61	2,09	6,82	0,87	0	0
1763	3,48	2,83	4,75	1,08	1,61	0
1768	1,50	0	0,78	2,51	4,27	0,53
Tann	6,05	4,28	6,55	2,97	1,75	0

Tabelle 9.

Reihe 1: Gehalt an Invertzucker.
„ 2: „ „ Glucose.
„ 3: „ „ Fructose.
„ 4: „ „ Saccharose.
„ 5: „ „ Melecitose.
„ 6: „ „ Dextrinen.
„ 7: Summe der Kohlehydrate.
„ 8: unbestimmbare Stoffe des Extraktes.
„ 9: Verhältniszahl 100 (Fructose : Glucose).
„ 10: Fructoseprozente 100 (Fructose : Extrakt).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1587	51,77	20,42	31,35	6,36	22,71	4,16	85,00	3,45	153,5	35,4
1588	54,02	22,16	31,86	11,04	6,16	12,34	83,56	4,24	143,8	36,3
1593	41,39	17,83	23,56	14,57	18,17	10,30	84,43	0,52	132,1	27,7
1594	55,29	23,74	31,55	6,82	9,80	7,18	79,09	3,11	132,9	38,4
1595	50,72	20,92	29,80	10,60	18,31	5,55	85,18	2,22	142,4	34,1
1596	60,85	26,24	34,61	7,26	3,30	12,22	83,63	4,32	131,9	39,4
1598	58,00	24,78	33,22	3,91	20,24	1,13	83,28	2,07	134,1	38,9
1599	62,58	27,68	34,90	5,97	7,73	7,93	84,21	0,09	126,1	32,9
1601	54,93	25,32	29,61	10,24	0	12,77	77,94	2,96	117,0	36,6
1602	59,57	26,22	33,35	0	15,23	4,74	79,54	5,16	127,2	39,4
1603	55,75	24,32	31,43	14,57	0	10,93	81,25	0,15	129,2	38,6
1604	57,61	24,21	33,40	9,82	0,81	15,35	83,59	1,36	138,0	39,3
1605	55,96	23,22	32,74	6,65	15,20	7,39	85,20	—	141,0	38,7
1606	56,12	23,97	32,15	5,07	20,89	3,00	85,08	0,12	134,1	37,7
1607	49,20	19,20	30,00	6,02	24,56	3,56	83,34	6,16	156,3	33,5
1611	57,71	25,36	32,35	1,20	20,75	3,85	83,51	1,84	127,6	37,9
1612	53,02	21,16	31,86	4,83	23,86	3,07	84,78	1,72	150,6	36,8
1613	51,87	21,97	29,90	9,14	9,38	9,92	80,31	9,34	136,1	33,3
Graz	54,32	22,33	31,99	12,84	2,32	15,43	84,91	2,24	143,3	36,7
1734	77,40	35,20	42,20	1,23	0	4,49	83,12	0,28	119,9	50,6
1742	75,12	34,72	40,40	4,71	0	1,91	81,74	0,61	116,4	49,1
1763	70,15	33,54	36,61	3,84	0	6,83	80,82	1,53	109,2	44,5
1768	78,52	35,21	43,31	0,34	1,18	3,95	83,99	—	123,0	51,8
Tann	65,19	29,33	35,86	5,34	0	11,51	82,04	3,31	122,3	42,0

Tabelle 10.

Aschegehalt und Säuregrad der Honige.

Reihe 1: Aschegehalt in Prozenten.
„ 2: Säuregehalt in Milligrammäquivalenten.

	1	2
1587	0,66	3,47
1588	0,36	4,36
1593	0,30	2,54
1594	0,48	3,11
1595	0,67	4,42
1596	0,49	4,10
1598	0,42	4,46
1599	0,55	3,75
1601	0,59	3,57
1602	0,59	2,82
1603	0,65	3,31
1604	0,43	4,02
1605	0,38	4,29
1606	0,46	3,14
1607	0,57	5,69
1611	0,45	1,96
1612	0,56	3,01
1613	0,65	4,16
Graz	0,46	3,12
1734	0,10	1,14
1742	0,09	1,66
1763	0,30	1,56
1768	0,08	0,78
Tann	0,53	1,49

Lebenslauf.

Am 20. April 1911 wurde ich, Friedrich Schäff, zu Berlin-Schöneberg geboren als Sohn des jetzigen Professors am Ohm-Polytechnikum Nürnberg Friedrich Schäff und seiner Ehefrau Christine geb. Kreis.

Nach zweieinhalbjähriger Vorschulzeit in Berlin-Steglitz und Görlitz (Schlesien) besuchte ich das Reformgymnasium in Görlitz und Nürnberg, wo ich am 21. März 1929 das Reifezeugnis erhielt.

Anschließend schlug ich die Apothekerlaufbahn ein und begann am 1. April 1929 in der Kugelapotheke Nürnberg die zweijährige Praktikantenzeit, die mit dem pharmazeutischen Vorexamen in Ansbach schloß. Das Jahr für vorexaminierte Apothekerassistenten verbrachte ich in der gleichen Apotheke. Vom Sommersemester 1932 an widmete ich mich in München und Erlangen dem Pharmaziestudium, das durch die Staatsprüfung am 30. April 1934 beendet wurde.

Seit dem Sommersemester 1934 studierte ich in Erlangen Chemie und Lebensmittelchemie, legte im Dezember 1935 das lebensmittelchemische Vorexamen und im Oktober 1936 das zweite chemische Verbandsexamen ab. Seit dem Wintersemester 1936/37 bin ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.

Am 1. Mai 1936 erhielt ich die Approbation als Apotheker.